

Wechselwirkung von Gasen mit einer Pd (111) - Oberfläche

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Horst Conrad
aus Hannover

1976

Wechselwirkung von Gasen mit einer Pd (111) - Oberfläche

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München



vorgelegt von
Horst Conrad
aus Hannover

1976



Berichterstatter: 1. Doz. Dr. J. Küppers
2. Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 30. 7. 1976

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1973 bis September 1973 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Hannover und von Oktober 1973 bis Februar 1976 am Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Leitung von Prof. Dr. G. Ertl und Dr. J. Küppers durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Ertl und Herrn Dr. J. Küppers bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, ihr stetes Interesse am Fortgang der Experimente und die vielen wertvollen Ratschläge bei der Diskussion der Ergebnisse zu großem Dank verpflichtet.

Meinem Freund Ernst-Eberhard Latta gilt mein herzlicher
Dank für die gute Zusammenarbeit.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern unserer Gruppe
für viele hilfreiche Gespräche.

1. Einleitung	1
2. Untersuchungsmethoden	
2.1 Allgemeines	4
2.2 Photoelektronen-Spektroskopie	6
2.3 Die Beugung niederenergetischer Elektronen	11
2.4 Auger-Elektronen-Spektroskopie	16
2.5 Thermische Desorptionsspektroskopie	18
3. Experimenteller Aufbau	
3.1 Das UHV-System	21
3.2 Untersuchungseinrichtungen	24
3.3 Probenhalterung	26
3.4 Probenpräparation	26
4. Untersuchungsergebnisse und Diskussion	
4.1 Voruntersuchungen	28
4.2 Die Adsorption von Kohlenmonoxid	
4.2.1 Vorbemerkungen	31
4.2.2 LEED-Untersuchungen	32
4.2.3 Thermische Desorption	34
4.2.4 Photoelektronen-Spektroskopie	36
4.2.5 Hexarhodiumhexadekakarboxyl ($\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$)	38
4.2.6 Diskussion	
4.3 Die Chemisorption von Sauerstoff	
4.3.1 Vorbemerkungen	56
4.3.2 LEED-Untersuchungen	56
4.3.3 Thermische Desorption	59
4.3.4 Photoelektronen-Spektroskopie	65
4.3.5 Diskussion	68

	Seite
4.4 Die Oxidation von Kohlenmonoxid	
4.4.1 Darstellung bereits bekannter Ergebnisse	79
4.4.2 Thermische Desorption und kinetische Messungen	80
4.4.3 LEED-Untersuchungen	86
4.4.4 Photoelektronen-Spektroskopie	88
4.4.5 Diskussion	90
4.5 Die Adsorption von Stickstoffmonoxid	
4.5.1 Vorbemerkungen	97
4.5.2 LEED-Untersuchungen	97
4.5.3 Thermische Desorption	99
4.5.4 Photoelektronen-Spektroskopie	102
4.5.5 Diskussion	102
4.6 Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit der Pd(111)-Fläche	
4.6.1 Vorbemerkungen	108
4.6.2 LEED-Untersuchungen	108
4.6.3 Thermische Desorption	109
4.6.4 Photoelektronen-Spektroskopie	111
4.6.5 Diskussion	113
4.7 Die Koadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff	
4.7.1 Untersuchungsergebnisse	118
4.7.2 Diskussion	124
4.8 Die Koadsorption von Sauerstoff und Wasserstoff	
4.8.1 Untersuchungsergebnisse	128
4.8.2 Diskussion	130
5. Zusammenfassung	135
6. Literaturverzeichnis	139

1. Einleitung

Während die Volumeneigenschaften von Festkörpern durch ausführliche experimentelle Untersuchungen und theoretische Modelle recht gut verstanden sind, wird an der Aufklärung der Oberflächeneigenschaften erst seit den letzten Jahren in rasch steigendem Umfang gearbeitet. Hierfür lassen sich in erster Linie zwei Gründe anführen:

- (i) Die routinemäßige Beherrschung des Ultrahochvakuaums ($p < 10^{-7}$ Torr)
- (ii) Die Entwicklung oberflächenempfindlicher Meßmethoden, die erst im UHV-Bereich sinnvoll eingesetzt werden können.

Die Notwendigkeit von UHV-Bedingungen läßt sich durch eine einfache Abschätzung einsehen:

Die Flächenstoßrate von Gasteilchen beträgt
$$\gamma = 3,5 \cdot 10^{22} \cdot p / \sqrt{MT} \quad [\text{Teilchen/cm}^2\text{sec}]$$

Es bedeutet:

p: Druck in Torr

M: Molekulargewicht

T: Temperatur in Kelvin

Dies ergibt für Stickstoff bei Raumtemperatur bei einem Druck von 10^{-6} Torr eine Flächenstoßrate von

$$\gamma = 4 \cdot 10^{14} \quad [\text{Moleküle/cm}^2\text{sec}] .$$

Bei einer mittleren Oberflächenatomdichte von etwa 10^{15} Atome/cm², wie sie für Übergangsmetalle typisch ist, dauert es also nur einige Sekunden bis die Oberfläche voll belegt ist. Hieraus ergibt sich, daß für Untersuchungen von Adsorption und Desorption definierter Teilchenzahlen einer Molekülsorte mit Meßmethoden, die ihrerseits Zeiten in der Größenordnung 10^3 sec benötigen, mindestens Drücke von etwa 10^{-10} Torr erforderlich sind.

Von den Untersuchungsmethoden sollen hier nur die in der vorliegenden Arbeit verwendeten aufgezählt werden. Eine

Beschreibung der anderen, inzwischen zahlreich vorhandenen, Verfahren findet sich zum Beispiel in Lit. 1.

- (i) Die Auger-Elektronen-Spektroskopie erlaubt eine chemische Analyse der Oberfläche mit Abschätzung der Teilchenkonzentrationen.
- (ii) Die Beugung niederenergetischer Elektronen ermöglicht Aussagen über die Periodizität der Oberfläche und der adsorbierten Schichten.
- (iii) Die Photoelektronen-Spektroskopie gestattet Interpretationen über die elektronischen Zustandsdichten von Chemisorptionskomplexen.
- (iv) Die thermischen Desorptionsspektren bieten einen Zugang zur Kinetik von Adsorption, Desorption und von Oberflächenreaktionen. Mit einfachen Annahmen erhält man thermodynamische Daten wie Adsorptionsenergie und Gleichgewichtskonzentrationen.

Ziel dieser Arbeit war es, die Chemisorptionseigenschaften einfacher Gase (H_2 , O_2 , CO, NO) und deren Koadsorption beziehungsweise katalytische Reaktionen zwischen ihnen an einer Palladium(111)-Einkristallfläche zu untersuchen. Der wesentlichste Aspekt bestand darin, durch die Kombination von mehreren Meßmethoden einmal Information möglichst unterschiedlicher Art (Geometrie, elektronische Eigenschaften, Kinetik) zu erhalten. Zum anderen ergänzen diese Aussagen einander, so daß eine über die spezifischen Ergebnisse einzelner Methoden hinausgehende umfassendere Beschreibung der untersuchten Systeme möglich ist. So erhält man zum Beispiel aus thermischen Desorptionsspektren Informationen über relative Bedeckungsgrade als Funktion der Expositionsdauer, aber erst die Korrelation mit LEED-Strukturen erlaubt die Festlegung der absoluten Teilchenzahlen. So gestattet die Photoelektronen-Spektroskopie die Entscheidung, ob in einer Koadsorptionsphase, die eine neue LEED-Struktur zeigt, die

Spezies bereits in Form von Molekülen vorliegt, die im Fall einer Oberflächenreaktion entstehen können.

In Folge sollen zunächst die Meßmethoden in knapper Form dargestellt und die experimentellen Einrichtungen beschrieben werden. Daran schließen sich die Untersuchungsergebnisse an, in deren Diskussion bereits aus der Literatur bekannte Daten zum Vergleich herangezogen werden.

2. Untersuchungsmethoden

2.1 Allgemeines

Viele der heute verwendeten Meßmethoden zur Untersuchung von Festkörperoberflächen beruhen auf folgendem Prinzip:

Ein Festkörper wird mit Primärteilchen unterschiedlicher Energie, z.B. Elektronen oder Photonen, beschossen und es werden die durch diesen Anregungsprozess ausgelösten Sekundärelektronen nach ihrer Energie- und Winkelverteilung analysiert. Für die Oberflächenempfindlichkeit der Methoden ist die starke Wechselwirkung dieser Elektronen mit den Elektronenhüllen der den Festkörper bildenden Atome bzw. Moleküle verantwortlich. Hierbei ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen eine Funktion ihrer Energie und erreicht in Metallen zwischen 40 und 100 eV ein Minimum von etwa 5 Å (Lit. 1). Noch bei einer kinetischen Energie von etwa 1000 eV beträgt die Informationstiefe nur wenige Atomlagen.

Eine typische Energieverteilung von Elektronen, die entsteht, wenn man eine Metalloberfläche mit einem monochromatischen Elektronenstrahl der Energie E' beschießt, ist in Abb. 5 angedeutet. Sie läßt sich grob in drei Bereiche einteilen:

I Der elastisch reflektierte Anteil, der etwa 10% der Sekundärelektronen ausmacht, zeigt Beugungseffekte und erlaubt damit Aussagen über die Oberflächengeometrie, die z.B. in der LEED-Methode ausgenutzt werden.

II In diesem Gebiet zeigen sich auf einem flachen Elektronenuntergrund Strukturierungen, die ihre Ursache in einem Auger-Prozess haben und eine chemische Analyse der Oberfläche ermöglichen.

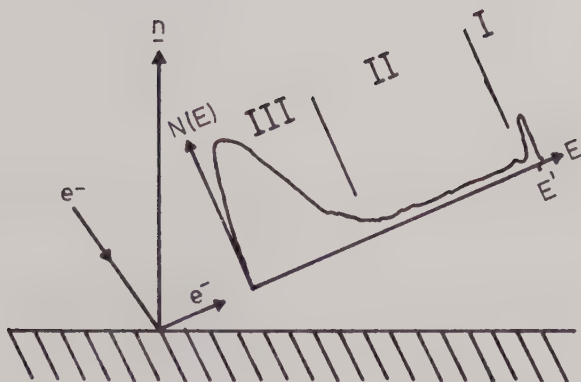


Abb.5 Schematische Darstellung
der Elektronenstreuung

III Dieser Bereich, der etwa 90% der rückgestreuten Elektronen umfaßt, enthält die sogenannten "wahren Sekundären". Das sind Elektronen, die über Vielfachstreuprozesse ihre Energie weitgehend verloren haben und quasithermalisiert sind.

Bei Adsorption von Gasen verändert sich die Elektronenverteilung in charakteristischer Weise und enthält damit Informationen über den Chemisorptionsprozess.

2.2 Photoelektronen-Spektroskopie

Bei dieser Untersuchungsmethode geschieht die Primäranregung mit Photonen definierter Energie. Im Hinblick auf den unterschiedlichen Erzeugungsmechanismus für die Strahlung unterteilt man die Photoelektronen-Spektroskopie in zwei Bereiche:

- (i) U P S (ultraviolet photoelectron spectroscopy)
Hier werden Gasentladungslampen oder Synchrotronstrahlung als Quelle für Photonen mit Energien < 100 eV benutzt.
- (ii) E S C A (electron spectroscopy for chemical analysis)
oder
X P S (X-ray photoelectron spectroscopy)
Zur Anregung ist die Al- K_{α} -Linie (1486 eV) bzw. die Mg- K_{α} -Linie (1253 eV) gebräuchlich, wobei aufgrund der höheren Photonenenergie Elektronen aus tieferliegenden Energieniveaus ausgelöst werden, deren Energien substanzspezifisch sind und die daher eine chemische Analyse ermöglichen (Lit. 2).

Die einfachste Modellvorstellung zur Erklärung der Photoelektronen-Spektren geht von der Annahme aus, daß die Anregungswahrscheinlichkeit proportional zur Zustandsdichte des Anregungszustandes E_i und des Endzustandes E_f ist, wobei natürlich der Energiesatz erfüllt sein muß, d.h.

$E_f = E_i + h\nu$. Für den Photoelektronenstrom j gilt also:

$$j = N(E_i)N(E_i+h\nu)$$

Kann nun die Zustandsdichte $N(E_f)$ als konstant angesehen werden, was bei Photonenenergien ab 40 eV in etwa der Fall ist (Lit. 3), ergibt die Energieverteilung der Photoelektronen ein Abbild der Zustandsdichte im Festkörper, wie es in Abb. 7 dargestellt ist. Man sieht, daß die unmittelbar am Fermi-niveau ausgelösten Elektronen die maximale kinetische Energie besitzen, welche $h\nu - \phi$ beträgt und einer Bindungs-

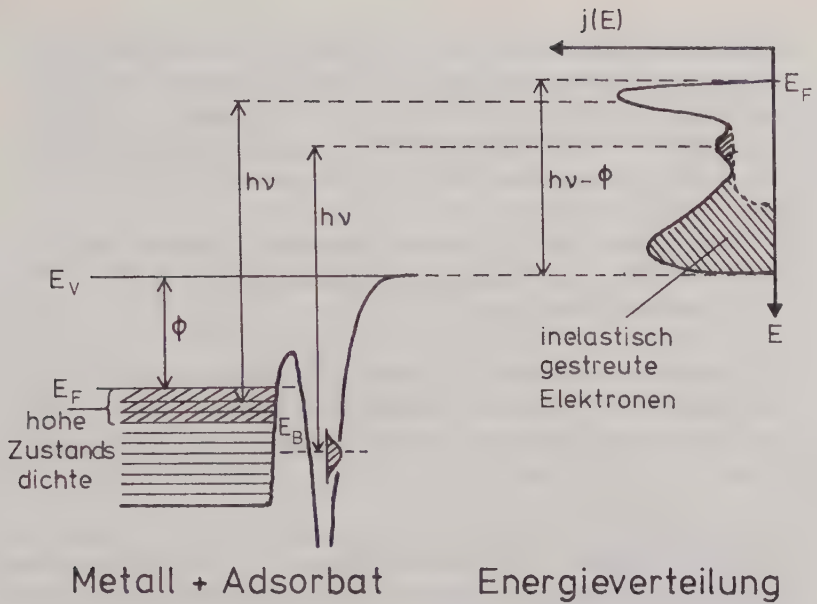


Abb. 7

Schematische Darstellung zur Entstehung eines Photoelektronen-Spektrums

energie E_B gleich Null entspricht. Dem Spektrum der durch den Photoionisationsprozess selbst erzeugten Elektronen ist ein großer Anteil von inelastisch gestreuten und durch Kaskadenprozesse vervielfachten Photoelektronen überlagert, der ebenfalls in Abb. 7 eingezeichnet ist. Adsorbiert ein Atom oder Molekül auf der Metalloberfläche, so wird durch ein chemisorptionsinduziertes Energieniveau die Zustandsdichte bei einer bestimmten Energie erhöht, was sich durch Zusatzemission von Photoelektronen bemerkbar macht.

Verbesserungen des beschriebenen Modells bringen einmal die Einbeziehung der Tatsache, daß optische Interbandübergänge nur zwischen Zuständen mit gleichem reduzierten

k-Vektor erlaubt sind. Hier spricht man von "direkten Übergängen" im Gegensatz zu den "indirekten Übergängen", bei denen nur die Energieerhaltung gilt. Zum anderen läßt sich zusätzlich in dem 3-Stufen-Modell von Berglund und Spicer (Lit. 4) die Erzeugung von Photoelektronen in folgende Vorgänge aufteilen:

- (i) Optische Anregung eines Elektrons im Festkörper
- (ii) Transport des Elektrons zur Oberfläche
- (iii) Übergang ins Vakuum

Die Anzahl der möglichen angeregten Elektronen in (i) ergibt sich bei einer bestimmten Energie E_f , die größer als die Fermienergie sein muß, durch Summation über alle Zustände $E_i < E_f$ für die gilt:

$$E_f(\underline{k}) - E_i(\underline{k}) = h\nu$$

Bei dieser Summation muß zusätzlich noch mit den Übergangswahrscheinlichkeiten für die einzelnen Übergänge gewichtet werden.

Im zweiten Schritt entstehen durch Kaskadenprozesse die inelastisch gestreuten Elektronen.

Die dritte Stufe berücksichtigt die Potentialbarriere der Austrittsarbeit, durch welche die Komponente des k-Vektors senkrecht zur Oberfläche um einen entsprechenden Betrag reduziert wird.

Mit diesem Modell gelingt es, Photoelektronen-Spektren mit Bandstrukturrechnungen zu korrelieren, was in einigen Fällen erfolgreich durchgeführt werden konnte (Lit. 5). Über dieses Modell hinausgehende Ansätze beziehen zum Beispiel auch Vielteilcheneffekte und die Winkelabhängigkeit der Photoelektronen mit ein (Lit. 6).

Die Veränderungen von Photoelektronen-Spektren als Resultat einer Adsorption von Molekülen wurde erstmals von Eastman und Cashion (Lit. 7) beobachtet und im Vergleich mit bereits untersuchten Spektren der freien Moleküle interpretiert. Hier zeigt sich eine Möglichkeit, aus Messungen von Bindungsenergien einzelner Energieniveaus von Adteilchen und ihrer Verschiebung gegenüber den freien Atomen bzw. Molekülen Informationen über die Chemisorptionsbindung zu erhalten. Ein anderer Weg ist die "finger print"-Technik, die sich darauf beschränkt, die adsorbierten Teilchen anhand charakteristischer Strukturen zu identifizieren, etwa entscheiden zu können, ob ein chemisorbiertes Molekül dissoziiert ist oder ob sich bei einer Oberflächenreaktion eine neue Spezies bildet.

Das eigentliche Meßprinzip, wie es in dieser Arbeit benutzt wurde, ist schematisch in den Abb. 10.1 und 10.2 dargestellt. Die Energieanalyse der Photoelektronen wird mit einem elektrostatischen Halbkugelanalysator durchgeführt, bei dem durch die an den Halbkugeln angelegte Spannung die kinetische Energie der transmittierten Elektronen definiert wird, welche über einen Sekundärelektronenvervielfacher nachgewiesen werden.

Die Elektronen gelangen durch einen Eintrittsspalt in den Analysator, dessen Größe zusammen mit der Transmissionsenergie die Auflösung des Analysators bestimmt. Um diese konstant zu halten, werden die von der Probe kommenden Photoelektronen durch ein retardierendes Potential V_r auf eine frei wählbare, aber während der Messung konstant gehaltene, kinetische Energie E'_{Kin} abgebremst. Das Energieschema für diesen Vorgang ist in Abb. 10.2 zu sehen, an der zu erkennen ist, daß für E'_{Kin} gilt:

$$E'_{Kin} = h\nu - (\phi_A + V_r + E_B)$$

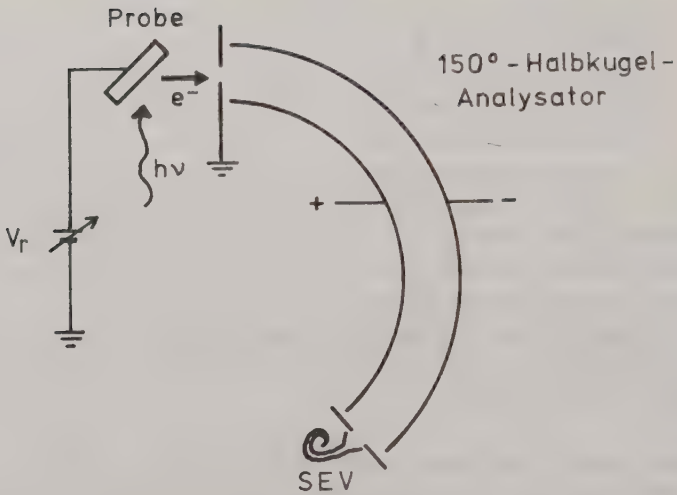


Abb. 10.1 Meßanordnung für die Photoelektronen - Spektroskopie

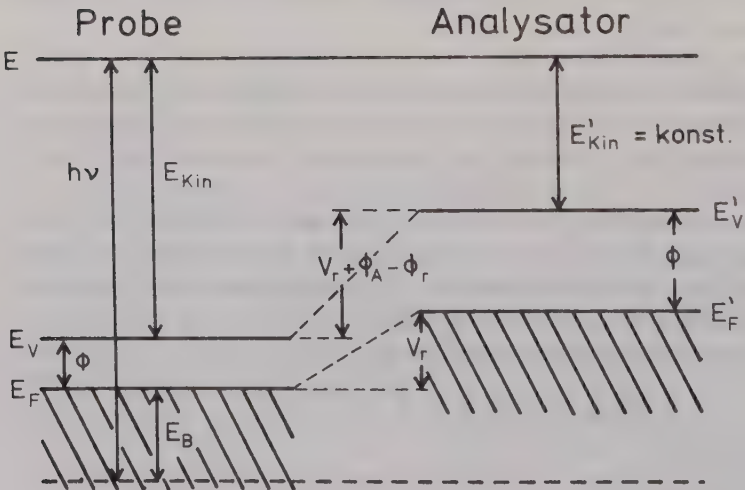


Abb. 10.2 Energiebilanz bei der Photoelektronen - Spektroskopie

Eine Austrittsarbeitsänderung der Probe, die normalerweise bei Adsorption auftritt, macht sich also nicht durch eine energetische Verschiebung des Photoelektronen-Spektrums bemerkbar, und es ist sinnvoll, den Einsatz der Emission, der definitionsgemäß von Elektronen, die vom Fermi-niveau emittiert werden, herrührt, als Nullpunkt der Energieskala zu benutzen. Gleichzeitig wird aber auch die Problematik klar, die sich bei einer Bestimmung der kinetischen Energie E_{Kin} über der Probe ergibt, die bei einem Vergleich mit Molekülspektren und theoretischen Berechnungen benötigt wird und für welche zumindest die Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Probe und Analysator bekannt sein muß.

Die Austrittsarbeitsänderung der Probe bei Adsorption ist aber auf der niederenergetischen Seite des Spektrums feststellbar, wo sie eine Verschiebung in der Abbruchkante der sekundären Elektronen verursacht (Abb. 7 und 10.2). Eine Messung ist aber wegen der starken Intensitätsänderung des Sekundärelektronenanteils, die bei Adsorption auftritt, recht ungenau.

Die geometrische Anordnung, die verwendet wurde, ist ebenfalls in Abb. 10.1 angedeutet. Sowohl die Einfallrichtung der Photonen wie auch die Nachweisrichtung der Elektronen sind etwa 45° gegen die Flächennormale geneigt, wobei aber die Einflüsse des elektrischen Feldes zwischen Probe und Analysatoreintrittsspalt nur schwer abgeschätzt werden können.

Die Photonen werden durch eine differentiell gepumpte Gasentladungslampe erzeugt, und es stehen bei Verwendung verschiedener Edelgase mehrere Photonenenergien zur Verfügung. Üblicherweise wird mit den Resonanzlinien des Heliums gearbeitet (He I : 21.2 eV , He II : 40.8 eV), was sich wegen der hohen Energie von HeII und des großen Abstands zwischen den beiden Resonanzlinien (ca. 20 eV) als besonders günstig herausgestellt hat.

Zur Aufnahme der Photoelektronen-Spektren wurde ein Vielkanalanalysator verwendet, der die Speicherung von bis zu vier Spektren und die Differenzbildung gestattete. Die Differenz zweier Spektren vor und nach Adsorption ermöglicht eine besonders deutliche Darstellung der Veränderungen in der Intensitätsverteilung der Photoelektronen.

2.3 Die Beugung niederenergetischer Elektronen

Bei dieser Untersuchungsmethode werden Elektronen mit Energien < 150 eV als Primäranregung benutzt, und man verwendet den Anteil der elastisch rückgestreuten Elektronen (Abb. 5, Bereich I). Die Kurzbezeichnung für diese Technik ist L E E D (low energy electron diffraction), die auch in Folge benutzt werden soll.

Die Beugung niederenergetischer Elektronen, deren de Broglie-Wellenlänge sich aus ihrer Energie zu

$$\lambda [\text{\AA}] = \sqrt{150/E[\text{eV}]}$$

angeben läßt, kann in völliger Analogie zur Röntgenbeugung behandelt werden (Lit. 8) und führt zu der bekannten Laue'schen Bedingung für ein Beugungsmaximum:

$$\Delta \underline{k} = \underline{k} - \underline{k}' = \underline{G} \quad \text{mit} \quad |\underline{k}| = |\underline{k}'|$$

$\underline{G}$ ist ein Vektor des reziproken Gitters und $\underline{k}$ bzw. $\underline{k}'$ sind die Wellenvektoren des ein- bzw. ausfallenden Elektronenstroms, der in makroskopischer Entfernung zum Kristall als ebene Welle betrachtet werden kann. Die Bedingung $|\underline{k}| = |\underline{k}'|$ ist eine Folge der Energieerhaltung bei elastischer Streuung.

Da nun die Wechselwirkung der Elektronen überwiegend mit den Atomen an der Oberfläche erfolgt, gilt bei LEED nur eine zweidimensionale Laue-Bedingung für den Anteil des $\underline{k}$ -Vektors parallel zur Oberfläche und $\underline{G}$ ist ein Vektor des reziproken Oberflächengitters. Hiermit werden die Richtungen $\underline{k}'$ der Intensitätsmaxima festgelegt, während die Drei-

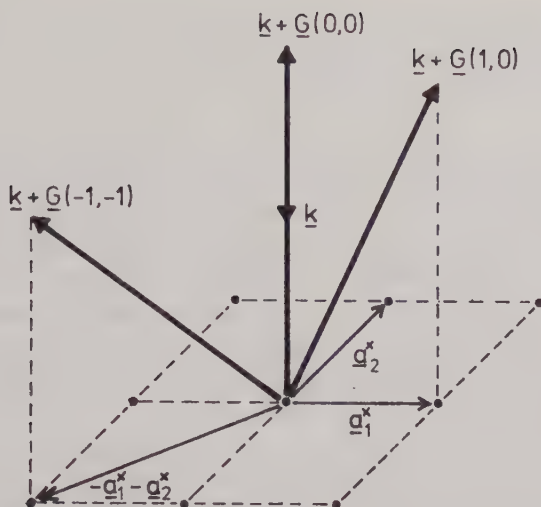


Abb. 13.1 Entstehung eines LEED-Bildes bei senkrechtem Elektroneneinfall

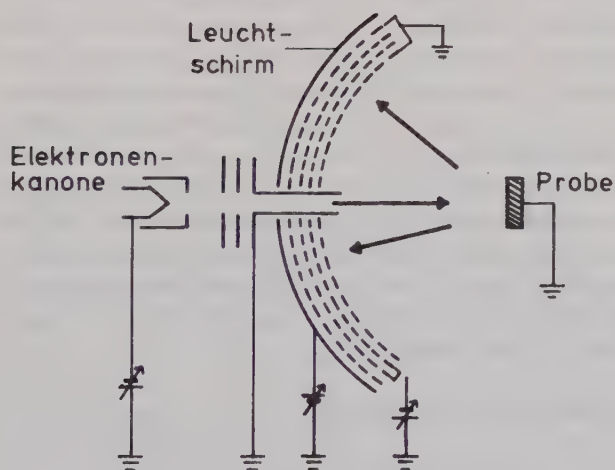


Abb. 13.2 Meßanordnung der LEED-Methode

dimensionalität der Kristallstruktur über die dritte Laue-Bedingung nur eine Intensitätsmodulation in Abhängigkeit von der Primärenergie verursacht.

Eine Darstellung dieser "kinematischen Theorie" ist in Abb. 13.1 gegeben für den Fall des senkrechten Elektroneneinfalls, d.h. $\underline{k}_{||} = 0$. Es ist ein Teil des reziproken Gitters gezeichnet, das durch die Vektoren $\underline{a}_1^*$ und $\underline{a}_2^*$ aufgespannt wird und aus denen $\underline{G}(\underline{a}_1^*, \underline{a}_2^*)$ kombiniert wird. Dieser ergibt unmittelbar $\underline{k}_{||}'$ der auslaufenden Elektronenwelle. $\underline{k}_{||}'$ bestimmt sich aus der Energieerhaltung, die also den Winkel zwischen $\underline{k}$ und $\underline{k}'$ als Funktion der Primärenergie festlegt.

Der Abb. 13.2 ist die experimentelle Anordnung für die LEED-Untersuchungen zu entnehmen. Sie besteht aus einem Fluoreszenzschirm mit 4 konzentrisch davor angeordneten Gittern in Form eines Kugelsegments, in dessen Mittelpunkt sich die Probe befindet. Das der Probe am nächsten liegende erste Gitter und das vierte Gitter sind ebenso wie der Kristall geerdet, so daß die rückgestreuten Elektronen zunächst einen feldfreien Raum durchfliegen. Durch die beiden mittleren Gitter, an die eine retardierende Spannung angelegt ist, werden die inelastisch gestreuten Elektronen unterdrückt. Der elastische Anteil wird schließlich mit einer hohen positiven Spannung auf den Fluoreszenzschirm beschleunigt und dann als "Beugungsbild" direkt sichtbar. Der primäre Elektronenstrahl wird mithilfe einer Elektronenkanone durch die LEED-Optik senkrecht auf den Kristall geschossen. Im Zusammenhang mit Abb. 13.1 wird deutlich, daß in dieser Anordnung unmittelbar das reziproke Gitter der Kristalloberfläche auf dem Schirm abgebildet wird und die Vergrößerung eine Funktion der Primärenergie ist.

Die geordnete Adsorption von Molekülen oder Atomen führt in

den meisten Fällen zum Auftreten von Zusatzreflexen, was bedeutet, daß die Periodizitätslänge der Chemisorptions-schicht größer ist als die des Substratgitters. Aus der Geometrie dieser Reflexe lassen sich Größe und Richtung der Elementarzelle des Gitters der adsorbierten Teilchen bestimmen. Seien $\underline{a}_1$ und $\underline{a}_2$ bzw. $\underline{b}_1$ und $\underline{b}_2$ die Gittervektoren des Substrat- bzw. Adsorbatgitters, so ist es, entsprechend einem Nomenklaturvorschlag von Wood (Lit. 9), üblich geworden, eine Adsorptionsstruktur mit

$$(|\underline{b}_1| / |\underline{a}_1| \times |\underline{b}_2| / |\underline{a}_2|) R \varphi$$

zu bezeichnen, wobei φ den Winkel zwischen $\underline{a}_1$ und $\underline{b}_1$ bedeutet. Diese Bezeichnung versagt, wenn die Gittervektoren der beiden Gitter jeweils unterschiedliche Winkel einschließen. In diesem Fall wird die Transformationsmatrix angegeben, die beide Gitterbasen verknüpft (Lit. 10):

$$\begin{pmatrix} \underline{b}_1 \\ \underline{b}_2 \end{pmatrix} = (M) \begin{pmatrix} \underline{a}_1 \\ \underline{a}_2 \end{pmatrix}$$

Eine vollständige Bestimmung der geometrischen Position der adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche ist nur über die Intensitätsveränderung der LEED-Reflexe in Abhängigkeit von der Energie der primären Elektronen möglich. Hier macht sich aber die starke Wechselwirkung der Elektronen mit den Metallatomen, die für die Oberflächenempfindlichkeit dieser Methode verantwortlich ist, als Nachteil bemerkbar. Die kinematische Theorie reicht nicht mehr aus, um die auftretenden Effekte zu interpretieren, und man muß die dynamische Theorie anwenden (Lit. 11), die Annahmen über die streuenden Potentiale macht und Vielfachstreuungseffekte berücksichtigt. In einigen Fällen ist es gelungen, die Lage von adsorbierten Teilchen relativ zur Elementarzelle des Substratgitters zu bestimmen (Lit. 12).

2.4 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Der Augerprozess kann folgendermaßen beschrieben werden:

Wird ein Atom mit Elektronen, deren Energie einige keV beträgt, beschossen, so kann es durch Elektronenstoß in einem inneren Niveau ionisiert werden. Zurück bleibt ein Ion, das sich in einem angeregten Zustand befindet. Dieses kann nun durch einen Dipolübergang relaxieren, wobei ein Röntgenquant erzeugt wird, oder in Konkurrenz hierzu kann die Relaxationsenergie in einem Augerprozess strahlungslos an ein anderes Elektron übertragen werden, das emittiert wird, so daß also ein zweifach ionisiertes Atom entsteht. Die kinetische Energie des Augerelektrons ist elementspezifisch und kann zur Identifizierung benutzt werden.

Der Augerprozess ist in Abb. 17.1 für einen Palladium-Übergang dargestellt. Das Pd-Atom ist im M_5 -Niveau ionisiert. Dieses wird durch den Übergang eines Elektrons aus den $N_{4,5}$ -Niveaus wieder aufgefüllt, während gleichzeitig ein weiteres Elektron aus diesen Niveaus emittiert wird. Ein Auger-Elektron wird durch die drei beteiligten Energieniveaus benannt und dem entsprechend wurde also ein $M_5 N_{4,5} N_{4,5}$ -Übergang abgebildet. Es ist noch zu beachten, daß in einem Palladiumkristall die $N_{4,5}$ -Niveaus zum Valenzband entartet sind, so daß alternativ die Bezeichnung $M_5 VV$ -Übergang möglich ist.

Die bei diesen Untersuchungen benutzte Meßanordnung ist in Abb. 17.2 zu sehen. Der Kristall wurde unter einem Winkel von 15° mit Elektronen der Energie 2 keV beschossen. Der Nachweis der Auger-Elektronen geschah mit der LEED-Optik, die als RFA (retarding field analyzer) geschaltet war. Hierzu wurde der Fluoreszenzschirm als Kollektor benutzt und an die beiden mittleren Gitter die retardierende Spannung gelegt. Durch Modulation dieses Potentials mit einer Sinusspannung von einigen Volt ist es unter Verwendung der

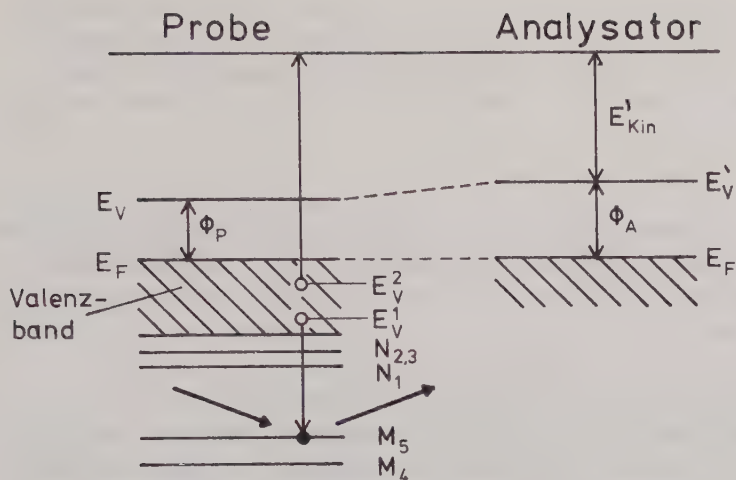


Abb. 17.1 Schematische Darstellung des Pd $M_5 N_{4,5} N_{4,5}$ Auger-Übergangs

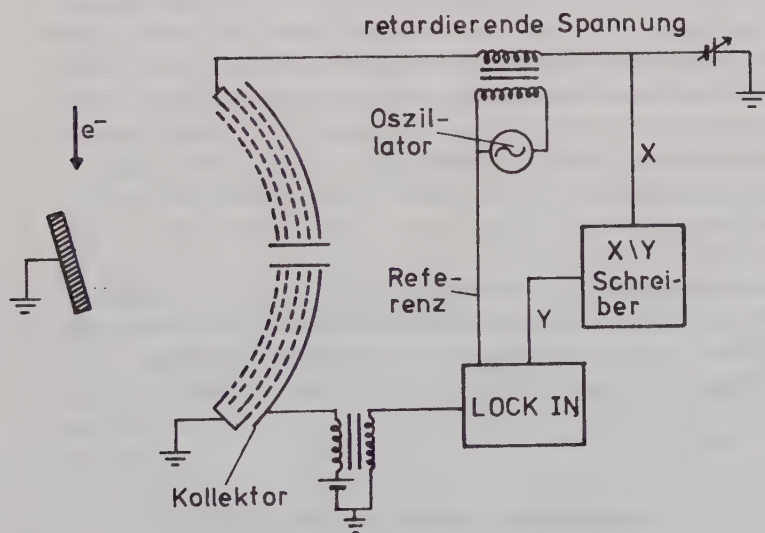


Abb. 17.2 Prinzip-Schaltung der Auger-Elektronen-Spektroskopie

LOCK-IN-Technik möglich, die $N(E)$ -Verteilung der Auger-Elektronen zu messen (Lit. 13). Zur Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit wurde dieses Signal noch einmal elektronisch differenziert und auf einem x-y-Schreiber aufgezeichnet.

In dieser Arbeit wurde die Auger-Elektronen-Spektroskopie zur Identifizierung der auf der Probenoberfläche vorhandenen Spezies benutzt, wobei die elementspezifischen Energien der Auger-Übergänge der Literatur (Lit. 13) entnommen wurden.

2.5 Thermische Desorptionsspektroskopie

Eine experimentell einfache Untersuchungsmethode stellt die thermische Desorptionsspektroskopie da. Hierbei wird durch Aufheizen der Probe den adsorbierten Teilchen thermische Energie zugeführt, die bei den üblichen Aktivierungsenergien von 15 bis 60 kcal/Mol für eine Desorption ausreicht. Diese wird über den Anstieg des Partialdrucks mithilfe eines Massenspektrometers verfolgt und als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit aufgezeichnet. Bei hinreichend großer Pumpgeschwindigkeit des Vakuumsystems ist der Partialdruck proportional der Desorptionsrate und damit die Flächen unter den p-t-Kurven proportional zur Zahl der desorbierten Teilchen, vorausgesetzt, daß der Druck hinreichend klein ist und Wiederadsorption ausgeschlossen werden kann.

Aus der Temperatur des Druckmaximums kann nach Readhead (Lit. 14) mit einem einfachen Arrhenius-Ansatz für die Desorption die Aktivierungsenergie ermittelt werden:

$$- \frac{dn}{dt} = \nu_m n^m \exp(-E_a/RT)$$

Darin bedeutet:

n : Zahl der adsorbierten Teilchen

ν : Frequenzfaktor

E_a : Aktivierungsenergie für die Desorption

m : Reaktionsordnung

Durch Differentiation dieser Gleichung erhält man mit der Bedingung für das Desorptionsmaximum und unter Vernachlässigung kleiner Korrekturglieder schließlich folgende Gleichungen:

Desorption 1. Ordnung

$$E_a/RT_M = \ln(v_1/b) + \ln(T_M/\ln(v_1/b))$$

Desorption 2. Ordnung

$$E_a/RT_M = \ln(2nv_2/b) + \ln(T_M/\ln(2nv_2/b))$$

T_M : Temperatur der maximalen Desorptionsrate

b : (dT/dt) an der Stelle T_M

T_M und b ergeben sich aus den Messungen, der Frequenzfaktor muß aber auf andere Weise ermittelt werden. Hierzu macht man den aus der Theorie des Übergangszustandes bekannten Ansatz (Lit. 15):

$$v = \frac{kT}{h} \frac{f^\ddagger}{f} \quad (\text{Desorption 1. Ordnung})$$

f und $f^\ddagger$ bedeuten hier die Zustandssummen des adsorbierenden Moleküls bzw. des aktivierten Komplexes.

Die Temperaturabhängigkeit des Terms kT/h kann für eine Auswertung nach der oben beschriebenen Methode vernachlässigt werden, da sie gleichfalls nur eine kleine Korrektur der Aktivierungsenergie ergeben würde. Anders ist es für das Verhältnis der Zustandssummen, das normalerweise zu eins angenommen wird. Damit ergibt sich für den Frequenzfaktor ein Wert von 10^{13} sec^{-1} . Abweichungen von diesem Verhältnis, d.h. unterschiedliche Freiheitsgrade von adsorbiertem Molekül bzw. Atom und aktiviertem Komplex, oder eine unterschiedliche Bedeckungsgradabhängigkeit der beiden Zustandssummen können zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen, die in der Größenordnung von einigen kcal/Mol liegen.

Zusammen mit den LEED-Strukturen kann man aus dem Integral

$\int p dt$ absolute Teilchenzahlen bestimmen, was sonst nur bei genauer Kenntnis der Systemparameter, wie Saugleistung und Volumen des Vakuumsystems, möglich wäre. So läßt sich unter Umständen die für eine Desorption 2. Ordnung erforderliche Teilchenzahl ermitteln.

Weiterhin ist es möglich, bei Auftreten mehrerer Druckmaxima auf das Vorhandensein verschiedener Adsorptionszustände zu schließen.

Schließlich läßt sich bei Desorption 2. Ordnung und bei konstanter Aktivierungsenergie durch eine Auftragung $\ln(nT_M^2)$ gegen $1/T_M$, was, wie aus der Formel ersichtlich ist, einen linearen Zusammenhang ergibt, ohne Kenntnis des Frequenzfaktors die Aktivierungsenergie ermitteln.

3. Experimenteller Aufbau

3.1 Das UHV-System

Die Untersuchungen wurden an einem Ganzmetall-Ultrahochvakuumssystem (Abb. 22) der Firma Vacuum Generators durchgeführt, das in dem Teil, an dem sich die Meßeinrichtungen befanden, aus Mu-Metall bestand, um die störenden Einflüsse von magnetischen Streufeldern auf die zur Untersuchung verwendeten niederenergetischen Elektronen zu unterdrücken. Das Pumpsystem (Firma Balzers) umfaßte eine Turbomolekularpumpe (Saugleistung $1000 \text{ m}^3/\text{h}$) mit einer zweistufigen Rotationspumpe als Vorstufe. Dazwischengeschaltet war eine Öldiffusionspumpe zur Verminderung des Wasserstoffpartialdrucks. Zur Reduktion der Sauggeschwindigkeit diente ein Schmetterlingsventil, das aber keine vollständige Trennung von Rezipient und Pumpsystem zuließ.

Das System erreichte seinen Enddruck ($p < 10^{-10}$ Torr) nach etwa 10-stündigem Ausheizen bei 250°C . Zu zeitweiser Erhöhung der Saugleistung war eine Titansublimationspumpe mit Kühlschild vorhanden. In eingekühltem Zustand war der Gesamtdruck kleiner $5 \cdot 10^{-11}$ Torr. Die Druckmessungen im UHV-Bereich wurden mit einem Ionisationsmanometer (Röntgengrenze $2 \cdot 10^{-11}$ Torr) und im Vakuumbereich ($p > 10^{-3}$ Torr) mit einem Pirani-Manometer durchgeführt.

Der Gaseinlaß erfolgte über Dosierventile, die eine Einstellung definierter Leckraten erlaubten. Die benötigten Gase (Ar, O_2 , CO, H_2 , NO) waren in 1ltr Duranglasflaschen abgefüllt.

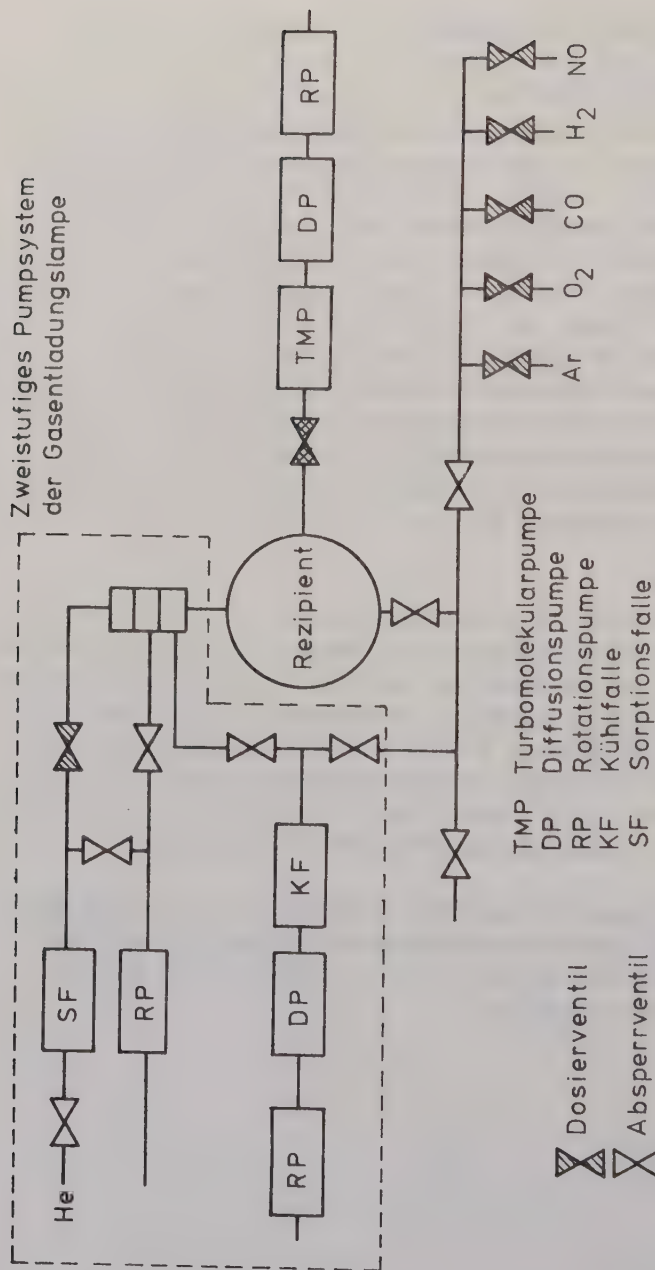


Abb. 22 Schemazeichnung des Pumpsystems

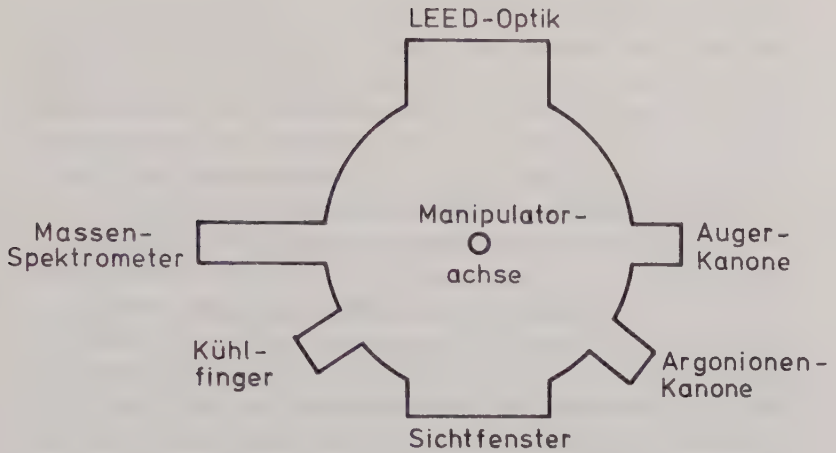


Abb. 23.1 Obere MeßeEbene

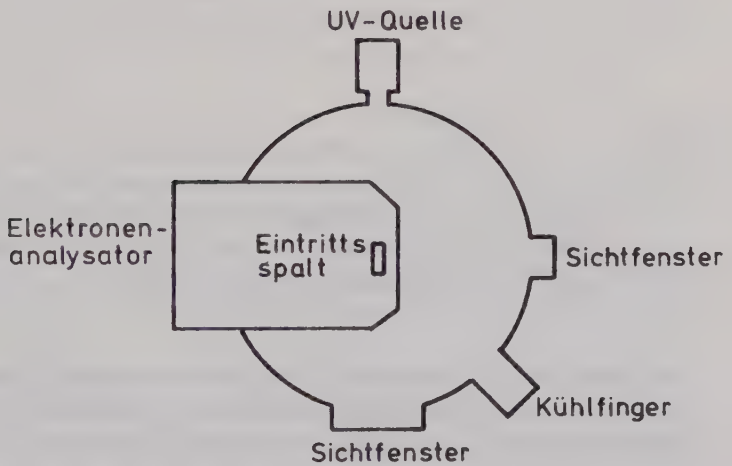


Abb. 23.2 Untere MeßeEbene

3.2 Untersuchungseinrichtungen

Der Rezipient selbst war in drei Ebenen aufgeteilt. Die unterste enthielt die Anschlüsse für das Pumpsystem, den Gaseinlaß und das Ionisationsmanometer. Die eigentlichen Untersuchungseinrichtungen lagen in zwei Ebenen übereinander (Abb. 23.1 und 23.2). Die oberste enthielt eine 4-Gitter-LEED-Optik, der ein Sichtfenster gegenüberlag, das die Beobachtung der LEED-Bilder erlaubte. Weiterhin befanden sich in dieser Ebene eine Elektronenkanone, die bei Auger-Untersuchungen streifenden Elektronenbeschuß ermöglichte, und eine Argonionenkanone zur Reinigung der Probe durch Edelgasionenbeschuß. Ein Quadrupolmassenspektrometer diente zur Restgasanalyse und zur Partialdruckmessung bei Aufnahme der thermischen Desorptionsspektren. Die Probe konnte mit Hilfe eines ebenfalls angebrachten Kühlfingers bis zu einer Temperatur von etwa 200 K abgekühlt werden. Dieser bestand aus einem Kupferrohr, das in einen Flansch eingelötet war und in welches flüssiger Stickstoff eingefüllt wurde. Der Kühlfinger ging am vorderen Ende in ein etwa 5 mm breites Kupferblättchen über und konnte mithilfe einer Manipulations-einrichtung gegen die Probe gedrückt werden.

In der unteren Meßebeine befanden sich die Einrichtungen für die Photoelektronen-Spektroskopie. Auf der Rückseite der Vakuumkammer war die Gasentladungslampe angebracht, die über eine Quarzkapillare mit dem eigentlichen UHV-Teil verbunden war. Zur Aufrechterhaltung des Ultrahochvakuums während des Betriebs wurde die UV-Quelle in zwei Stufen differentiell gepumpt. (Abb. 22)

Die erste Stufe bestand aus einer Rotationspumpe, die zweite aus einer Öldiffusionspumpe mit vorgeschalteter Kühlfalle. Die Standarddrucke nach Optimierung der HeII-Linie waren:

1. Stufe : $3 \cdot 10^{-2}$ Torr
2. Stufe : 10^{-6} Torr
Rezipient : 10^{-9} Torr

Die Betriebsdaten der Lampe waren hierbei:

Brennspannung : 600 V

Entladungsstrom : 60 mA

Zur Reinigung des eingelassenen Edelgases diente eine Sorptionsfalle, die mit flüssiger Luft eingekühlt wurde.

Die Energieanalyse der Photoelektronen wurde mit einem 150° -Halbkugelanalysator (mittlerer Radius 10 cm) durchgeführt, der zur Vermeidung von Gasadsorption mit Gold beschichtet war. Die Auflösung war durch die Transmissionsenergie und die Größe des Analysatoreintrittsspalt wählbar. Um die Auflösung während der Messung konstant zu halten, wurde zwischen Probe und Eintrittsspalt ein elektrisches Feld gelegt, womit die kinetische Energie der Elektronen variiert werden konnte. Da eine Verbesserung der Auflösung die Zählrate stark reduzierte, wurde als Kompromiß eine Auflösung von 400 meV gewählt, was bei einer reinen Probe eine maximale Zählrate für die HeII-Linie von etwa 15000 cps ergab, die durch ein Channeltron nachgewiesen wurden.

Der Winkel zwischen Photonenstrahl und Nachweisrichtung konnte nicht verändert werden und betrug 90° . Die Nachweiswinkel für den rechteckigen Eintrittsspalt waren etwa 50° bzw. 10° , wobei aber, wie schon oben erwähnt, die Einflüsse des elektrischen Feldes nicht abgeschätzt werden können.

Zur Justierung der Probe über dem Eintrittsspalt waren zwei Sichtfenster angebracht, und ein weiterer Kühlfinger der oben beschriebenen Art erlaubte auch in dieser Ebene eine Kühlung des Kristalls.

3.3 Probenhalterung

Die Probe konnte zwischen den beiden Meßebenen mithilfe eines Manipulators transportiert werden, der eine vertikale Translation von ca. 20 cm zuließ. Eine laterale Translation ermöglichten zwei Mikrometertriebe, so daß die zentrisch angebrachte Probe für jede Meßmethode optimal justierbar war. Zusätzlich war der Kristall um 360° um die senkrechte Manipulatorachse rotierbar und über einen Flip-Mechanismus um eine waagerechte Achse kippbar, was für die Photoelektronen-Spektroskopie erforderlich war.

Die Probe selbst war durch eine Keramikplatte vom Manipulator isoliert, auf der zwei Molybdänsteher ($\varnothing$ 1 mm) befestigt waren. Diese waren durch zwei mittels Punktschweißen befestigte Wolframdrähte ($\varnothing$ 0,18 mm) überbrückt, zwischen denen wiederum der Kristall angepunktet war. Die Probe konnte durch Stromfluß über die beiden Wolframdrähte direkt geheizt werden. Als Zuführung dienten zwei isoliert angebrachte Kupferlitzen. Die Probentemperatur wurde über ein seitlich am Kristall angepunktetes Chromel-Alumel-Thermoelement gemessen und erreichte bei einem Strom von 9 A etwa 1000° C.

3.4 Kristallpräparation

Die Probe bestand aus einem kreisförmigen Scheibchen von ca. 7 mm Durchmesser und ca. 2 mm Dicke. Dieses wurde nach Orientierung durch Laue-Rückstrahlaufnahmen mithilfe einer Funkenerosionsmaschine (Lit. 16) von einem Palladiumeinkristall (Metals Research, 99,999%) abgeschnitten. Mit der gleichen Technik wurde der Kristall planiert und anschließend mit Diamant-Schleifpaste abnehmender Körnung (bis zu 1μ) poliert.

Nach Einbau in den Rezipienten ließen sich durch Augerelektronen-Spektroskopie Schwefel und Kohlenstoff als

Hauptverunreinigungen feststellen. Durch Argonionenbeschuß (Ionenstrom $1,7 \mu\text{A}$) mit nachfolgendem Tempern bei 750°C , was zu einer Ausheilung der durch den Argonionenbeschuß zerstörten Oberfläche führte, konnte der Kristall in mehreren Zyklen gereinigt werden. Als Reinheitskriterium wurde neben der Auger-Elektronen-Spektroskopie die Desorption von Sauerstoff benutzt, da wegen der energetischen Überlappung des $\text{Pd-M}_{4,3}\text{N}_{2,3}^-$ und des C-KLL-Übergangs nur starke Kohlenstoffkonzentrationen auf der Oberfläche feststellbar sind. Die Sauerstoffdesorption läßt sich verwenden, da festgestellt werden konnte, daß die Aktivierungsenergie für die C-Oxidation zu CO kleiner ist als die für Sauerstoffdesorption, d.h. bei Kohlenstoffverunreinigung der Fläche desorbiert nach Adsorption von O_2 Kohlenmonoxid bei ungefähr 790 K. Somit konnte die Oxidation gleichfalls zur Reinigung der Probe verwendet werden.

4. Untersuchungsergebnisse und Diskussion

4.1 Voruntersuchungen

In Abb. 29.1 sind die Photoelektronenspektren der reinen Pd(111)-Fläche zu sehen und zwar bei Anregung mit der HeI- (21,2 eV) und der HeII-Linie (40,8 eV), die in der vorliegenden Arbeit benutzt wurden. Das Spektrum der HeII-Linie erlaubt eine Abschätzung der Breite des Pd-d-Bandes zu etwa 5 eV, was recht gut mit den Bandstrukturrechnungen von Mueller et al. übereinstimmt (Lit. 17). Weiterhin läßt sich die in diesem Spektrum angedeutete Strukturierung mit Maxima der Zustandsdichte korrelieren, die von Janak et al. (Lit. 18) aus den Rechnungen von Mueller ermittelt wurden. Diese liegen bei 4 und 2 eV unter der Fermienergie und da bei Palladium die d-Bänder nicht ganz aufgefüllt sind, existiert noch ein weiteres Maximum unmittelbar an der Fermikante. Es scheint also das Modell der indirekten Übergänge anwendbar und der Einfluß der Endzustandsdichte vernachlässigbar zu sein, was auch durch den Vergleich von Messungen mit XPS (Lit. 19) und von Spektren mit $h\nu < 12$ eV (Lit. 18), die eine erhebliche Strukturierung aufweisen, unterstützt wird. Über diese qualitativen Vergleiche hinausgehende Interpretationen sind bei der apparativ vorgegebenen Geometrie (Nachweiswinkel etwa 50° , Nachweisrichtung 45° gegen Flächennormale) und den Potentialverhältnissen (während der Messung variierendes Feld) nicht sinnvoll.

Am Spektrum der HeI-Linie ist der dominierende Einfluß der inelastisch gestreuten Elektronen zu erkennen, der bereits ab 3-4 eV unter E_F schwächere Strukturierungen der Kurven völlig überdeckt.

Palladium kristallisiert in einem kubisch-flächenzentrierten Raumgitter mit einer Gitterkonstanten von 3,89 Å. Hier-

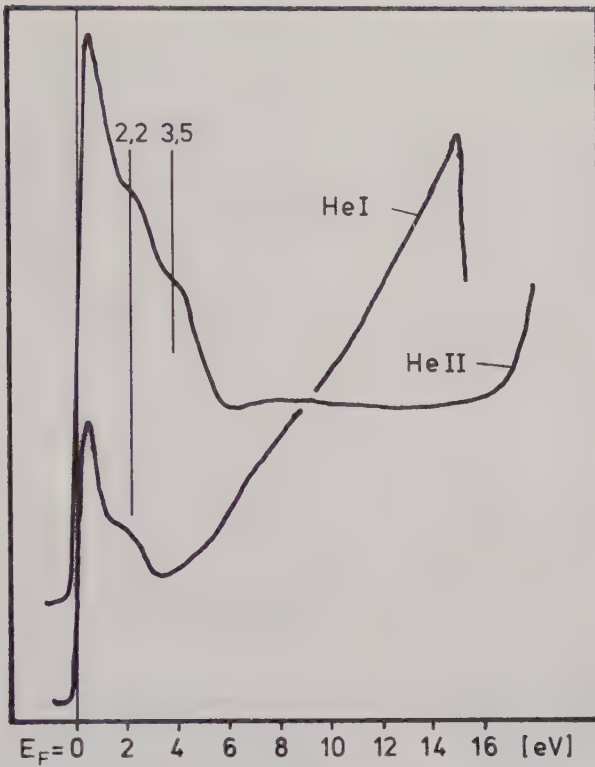
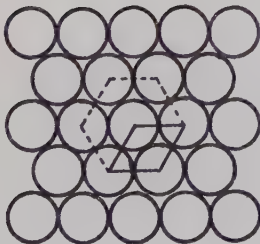
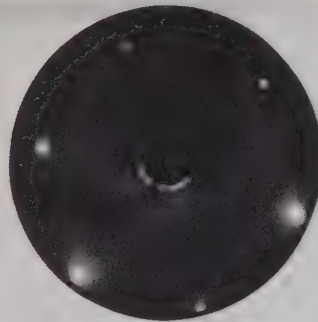


Abb. 29.1

Photoelektronen-Spektren
der reinen Fläche



Modell der
(111)-Fläche



LEED-Bild der
(111)-Fläche
 $E_p = 38 \text{ eV}$

Abb. 29.2

aus ergibt sich, daß die Pd-Atome auf der (111)-Fläche nach Art der dichtesten Kugelpackung angeordnet sind, wie es in Abb. 29.2 in Form eines Kugelmodells dargestellt ist. Jedes Palladiumatom hat in der Ebene sechs nächste Nachbarn, die ein regelmäßiges Sechseck bilden mit einer Kantenlänge von $2,75 \text{ \AA}$. Das reziproke Gitter hat wieder eine hexagonale Struktur, wie es auch aus dem LEED-Bild der reinen Fläche (Abb. 29.2) zu ersehen ist. Der (0,0)-Reflex ist wegen der geometrischen Anordnung (Abb. 13.2) nicht erkennbar.

4.2 Die Adsorption von Kohlenmonoxid

4.2.1 Vorbemerkungen

Die Chemisorption von CO an Pd(111) war bereits Gegenstand ausführlicher Untersuchungen (Lit. 20 - 22), so daß für den Temperaturbereich $T \geq 300$ K eine Reihe von Ergebnissen vorliegt:

(i) Die Anfangsadsorptionsenergie $E_{ad}(\theta \rightarrow 0)$ beträgt 34 kcal/Mol und bleibt bis zum Bedeckungsgrad $\theta = 1/3$ konstant. *) Hier sinkt sie um etwa 2 kcal/Mol und nimmt dann monoton mit weiter steigender Belegung ab. Die Sättigung ist ungefähr bei $\theta = 1/2$ erreicht.

(ii) Der Anfangshafteffizient hat den Wert eins und bleibt ebenfalls bis etwa $\theta = 1/3$ konstant.

(iii) Bei $\theta = 1/3$ liegt im LEED-Bild eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur vor, deren Reflexe bei Erhöhung des Bedeckungsgrades aufspalten und gleichzeitig diffus werden.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, durch Untersuchungen bei niedrigeren Temperaturen ($T \geq 190$ K) und durch UPS-Messungen die vorhandenen Ergebnisse zu ergänzen. Zusätzlich wurden noch Photoelektronen-Spektren von $Rh_6(CO)_{16}$ aufgenommen, die mit denen von auf Pd(111) adsorbiertem CO verglichen werden sollten.

*) Der Bedeckungsgrad θ ist definiert als das Verhältnis der pro Flächeneinheit adsorbierten Teilchen zur Anzahl der pro Flächeneinheit vorhandenen Oberflächenatome.

4.2.2 LEED-Untersuchungen

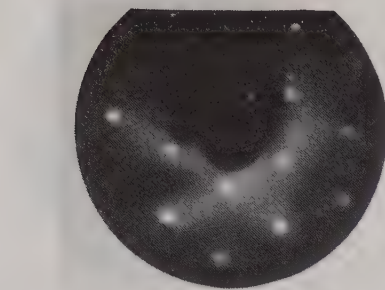
Die LEED-Experimente wurden bei einer Kristalltemperatur von 190 - 200 K durchgeführt. Es zeigte sich im LEED-Bild nach einer Dosis von 0,8 L *) eine diffuse $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, deren Reflexe mit zunehmender Dosis deutlicher wurden und bei etwa 1,5 L ein Optimum erreichten (Abb. 33a). Bei weiterer Exposition spalteten die Reflexe auf, wobei sie gleichzeitig diffus wurden, bis sich bei ca. 3 L eine scharfe $c(4 \times 2)$ -Struktur ausbildete (Abb. 33b). Nachfolgende Erhöhung der Dosis führte zu einer kontinuierlichen Verschiebung der Reflexe, die in den Abbildungen 33c, 33d und 33f gezeigt ist, wobei in der Zeichnung zur Verdeutlichung nur einige Reflexe dargestellt sind. Dieser Vorgang war bei ca. 6 L abgeschlossen.

Zusätzliche Adsorption von CO ergab die Struktur der Abb. 34a , die sich nach Steigerung der Dosis nicht mehr veränderte. Erst stationäre Einstellung des CO-Partialdrucks auf $5 \cdot 10^{-6}$ Torr verursachte eine weitere Veränderung des LEED-Bildes (Abb. 34b), das als " (2×2) "-Struktur mit aufgespaltenen Reflexen bezeichnet werden könnte.

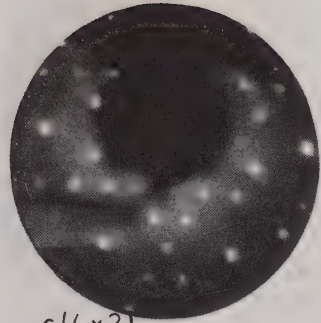
Die LEED-Bilder, welche die kontinuierliche Verschiebung der Reflexe zeigten, wurden sehr schnell durch den Einfluß des LEED-Strahls verändert. Nach 10 - 15 sec LEED-Beobachtung verschwanden alle Reflexe bis auf die in Richtung der Grundgitterreflexe (außer (0,0)-Reflex) wandernden, die aber deutlich unschärfer wurden. Hingegen blieben die anderen Strukturen unter Einwirkung

*) 1 L (Langmuir) = 10^{-6} Torrsec

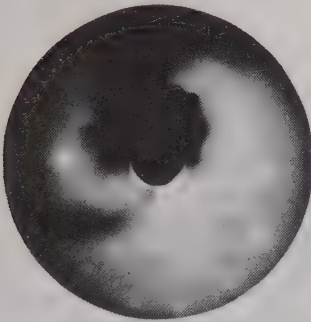
Genauigkeit der Dosisangaben: $\pm 10\%$



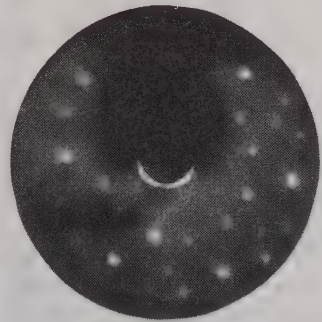
a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R \ 30^\circ$
 $E_p = 70 \text{ eV}$



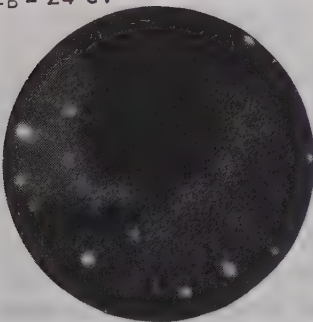
b) $c(4 \times 2)$
 $E_p = 60 \text{ eV}$



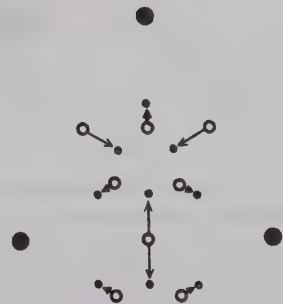
c) 4 L CO
 $E_o = 24 \text{ eV}$



d) 4 L CO
 $E_p = 57 \text{ eV}$

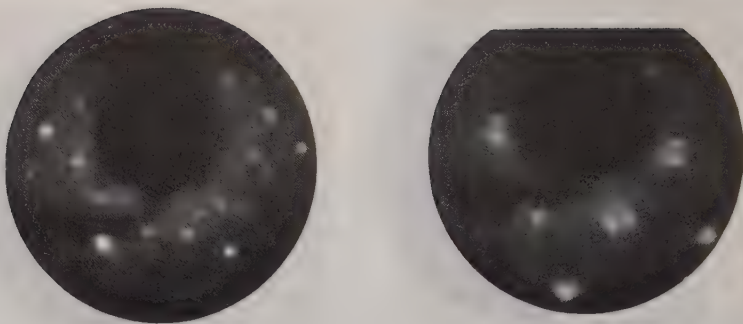


e) 6 L CO
 $E_p = 54 \text{ eV}$



f) Verschiebung der Zusatz-
Reflexe von b)[o]
nach e)[•]

Abb. 33



a) CO-Dosis $> 6\text{ L}$
 $E_p = 68\text{ eV}$

b) $p_{\text{CO}} = 5 \cdot 10^{-6}\text{ Torr}$
 $E_p = 30\text{ eV}$

Abb. 34

des Elektronenstrahls stabil. Nach Zugabe einer Dosis von 6 - 6,5 L ergab sich ein Bild, dessen Reflexe aus einer Überlagerung der in Abb. 33e und 34a dargestellten Strukturen erklärbar sind. Daraus läßt sich schließen, daß im Übergangsstadium Domänen beider Strukturen gleichzeitig auf der Oberfläche vorliegen, deren Durchmesser die Kohärenzlänge des Elektronenstrahls (ca. $100\text{ \AA}$) übersteigt.

4.2.3 Thermische Desorption

Die thermischen Desorptionsspektren von CO sind in Abb. 35 dargestellt. Zur Aufnahme der Kurven wurde die Belegung bei 200 K durchgeführt und der Kristall mit einer Geschwindigkeit von etwa 15 K/sec aufgeheizt. Die Aufheizgeschwindigkeit war im Temperaturbereich 350 K nicht konstant, so daß für höhere Belegungen die Flächen unter den Kurven nichtproportional zur Anzahl der desorbierten Teilchen ist. Um eine entsprechende Auswertung durchführen zu können, wurde eine Temperatur - Zeit - Eichung gemacht und die

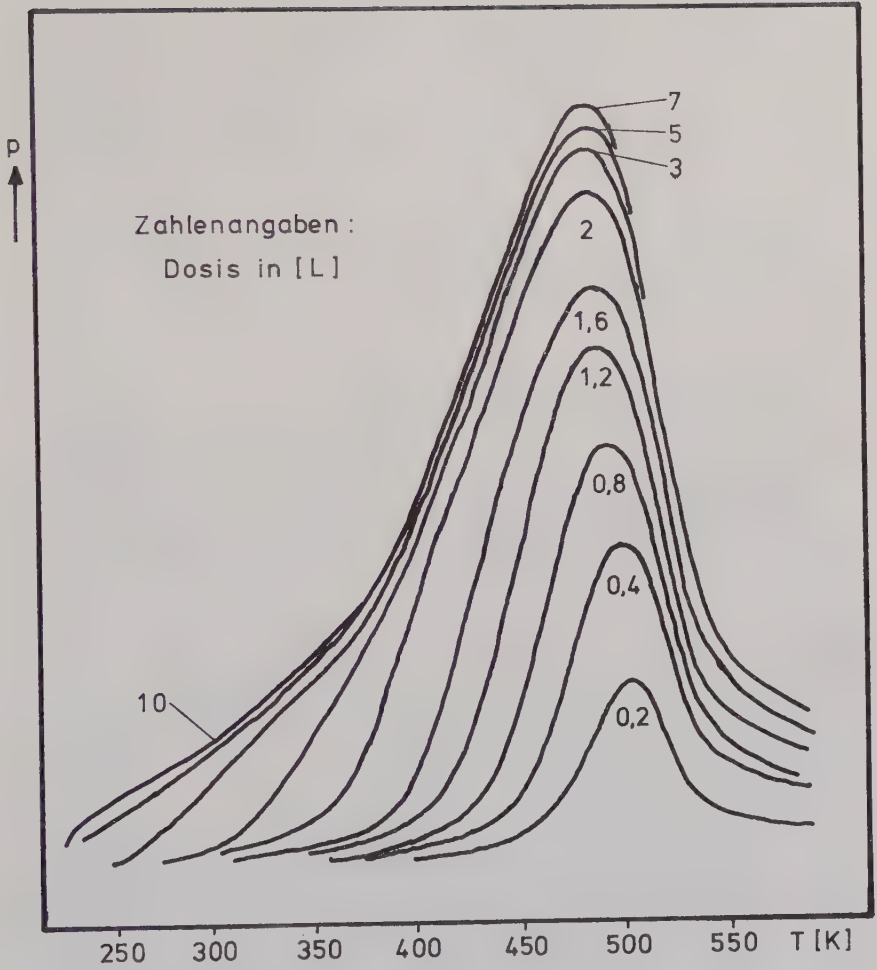


Abb. 35

CO-Desorptionsspektren

p/T - in die p/t -Kurven umgerechnet. Bei einer Belegung entsprechend der Dosis 0,2 L ist ein einziges Druckmaximum bei 505 K zu erkennen, das mit wachsender Bedeckung zu niedrigerer Temperatur verschoben wird. Dieser Vorgang ist bei 1,6 L beendet; bei höherer Belegung bleibt die Temperatur der maximalen Desorptionsrate konstant. Es ist aber deutlich zu erkennen, daß die Kurven asymmetrisch und zu niedrigeren Temperaturen hin verbreitert werden, wobei ab etwa 3 L eine deutliche Schulter ausgeprägt ist. Ab 10 L zeigte sich keine Veränderung der Kurven mehr.

Eine Auswertung der Maxima gemäß Desorption 1. Ordnung ergibt eine Aktivierungsenergie für die Desorption von $E_a = 30,1$ kcal/Mol. Der Frequenzfaktor wurde zu $\nu = 10^{13}$ sec⁻¹ angenommen.

4.2.4 Photoelektronen-Spektroskopie

Die Photoelektronenspektren wurden mit HeII-Photonen aufgenommen, da bei der HeI-Linie der hohe Untergrund der Sekundärelektronen, der sich bei Adsorption von CO stark verändert, keine eindeutige Festlegung der energetischen Lage der bei Chemisorption entstehenden Zusatzstrukturen zuläßt.

Während der Adsorption betrug die Proben temperatur ca. 200 K. Abgebildet sind die Photoelektronenspektren der sauberen, der mit 1 L und 10 L belegten Probe zusammen mit den jeweiligen Differenzspektren (Abb. 37). Es sind zwei deutliche Effekte erkennbar:

- (i) Die hohe Emission der reinen Fläche unmittelbar an der Fermikante wird mit wachsendem Bedeckungsgrad stark reduziert und ist bei 10 L um mehr als die Hälfte zurückgegangen. Gleichzeitig wird bei 2,3 eV unter der Fermikante eine Struktur sichtbar, die aber unter der absoluten Nulllinie des Differenz-

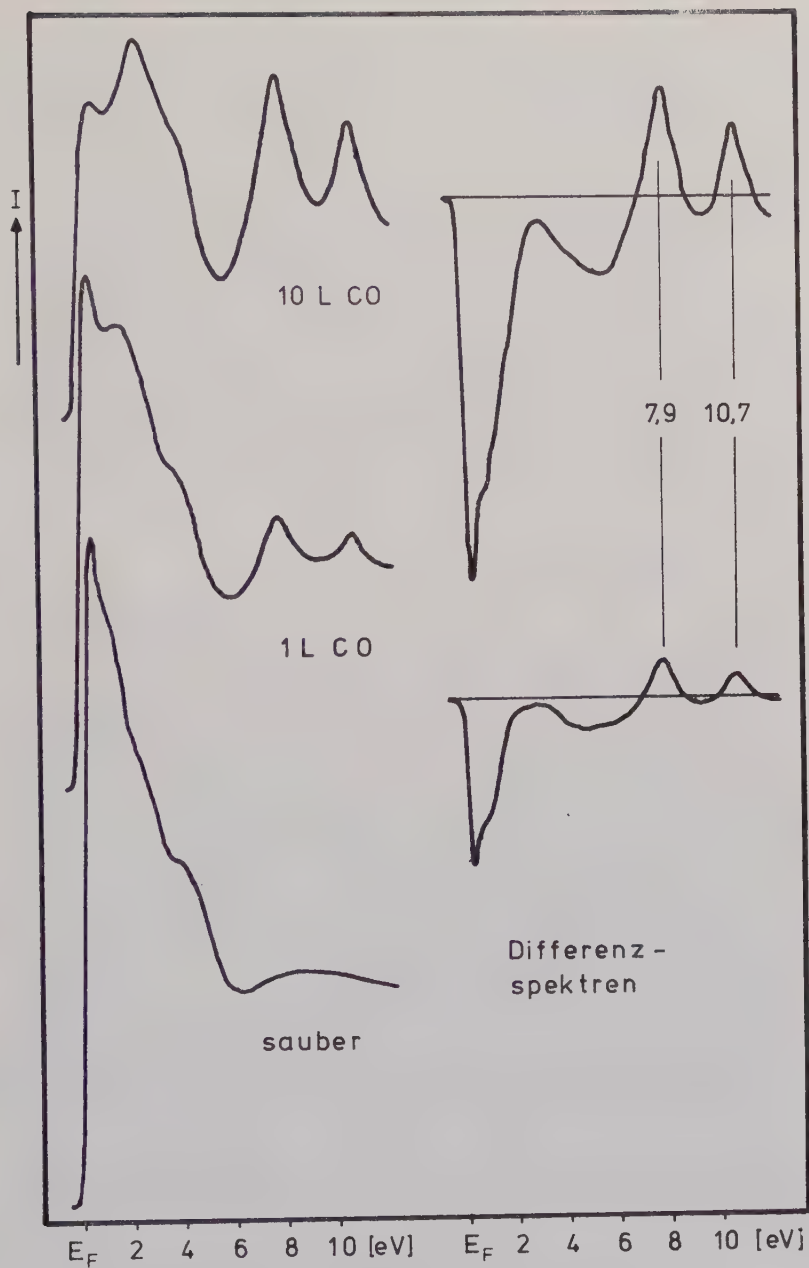


Abb. 37

Photoelektronenspektren
nach CO-Belegung

spektrums liegt, d.h. auch hier vermindert sich die Emission. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Transmission der Oberfläche durch die Adsorptionsschicht höchstwahrscheinlich verringert wird.

- (ii) Es entstehen bei 7,9 und 10,7 eV unter der Fermienergie zwei Maxima, die bereits bei einer Dosis von 0,3 L zu erkennen sind und sich mit wachsendem Bedeckungsgrad vergrößern, wobei ihre energetische Lage relativ zum Fermi-niveau unverändert bleibt. Anhand der Differenzspektren ist zu sehen, daß diese Maxima einer absoluten Zunahme der Emission entsprechen. Die Halbwertsbreite des Maximums bei 7,9 eV beträgt 1,7 eV, die des zweiten intensitätsschwächeren bei 10,7 eV nur 1,0 eV.

4.2.5 Hexarhodiumhexadecakarbonyl

Die Untersuchung wurde an kommerziell hergestelltem $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, das auf ein in Methanol reduziertes Kupferblech gepreßt war, bei einem Restgasdruck von ca. $5 \cdot 10^{-9}$ Torr durchgeführt. Zunächst war keine eindeutige Struktur im Photoelektronenspektrum zu erkennen, was mit großer Sicherheit darauf zurückzuführen ist, daß aufgrund der ungünstigen Präparationsmöglichkeiten nur einzelne Karbonylkristalle auf der Kupferoberfläche vorhanden waren. Auch war keine Elektronenemission der Cu-Unterlage zu erwarten, die trotz vorheriger Reinigung mit Sicherheit durch Kohlenstoff und Schwefel verunreinigt war. Um eine gleichmäßigere Verteilung zu erreichen, wurde die Probe bis ca. 80°C kurzzeitig aufgeheizt, wobei der CO-Partialdruck auf ca. $5 \cdot 10^{-7}$ stieg. Bei dieser Temperatur war keine weitergehende Zersetzung des Karbonyls zu erwarten (Lit. 23). Es war zu sehen, daß ausgehend von den Kristallen eine Ausbreitung der Verbindung auf der Kupferoberfläche stattfand.

Nach Wiederabkühlung ließ sich das Spektrum der Abb. 48

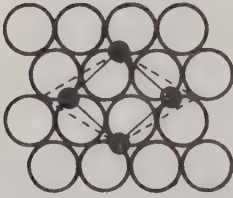
aufnehmen, das wieder zwei charakteristische Maxima bei 7,9 eV und 10,8 eV zeigt. Ein deutliches Einsetzen der Elektronenemission zeigt, auf welche Energie die energetische Lage der Strukturen zu beziehen ist.

Die ausgebildeten Maxima im Photoelektronenspektrum (Abb.48) können nicht durch CO-Adsorption an der Cu-Unterlage verursacht sein, da bekannt ist, daß wegen der geringen Adsorptionsenergie von CO auf Kupfer eine Adsorption bei dem gegebenen Druck erst bei ca. 200 K in UPS-Spektren deutlich ist (Lit. 24, 25). Darüber hinaus zeigte sich nach vollständiger Zersetzung des Karbonyls - Proben temperatur über längere Zeit $> 300^{\circ}\text{C}$ bis zur Abnahme des CO-Partialdrucks (Lit. 23) - ein starker Rückgang der Emission am "Fermi-niveau" und ein völliges Verschwinden der beiden Maxima.

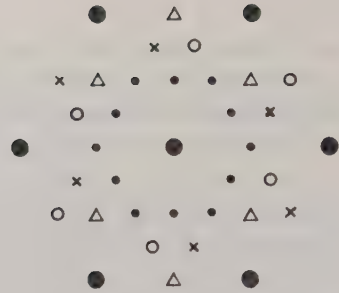
4.2.6 Diskussion

a) LEED

Die LEED-Untersuchungen zeigen, daß erwartungsgemäß das Adsorptionsverhalten von CO bei 200 K mit dem bei 300 K für kleine Bedeckungsgrade - $\theta < 0,5$ - übereinstimmt. Es bildet sich die bekannte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ -Struktur aus, deren Reflexe mit zunehmender Bedeckung aufspalten (Lit. 20). Die als nächstes entstehende Struktur, die in der Wood'schen Nomenklatur einer $c(4 \times 2)$ -Struktur entspräche, tritt bei 300 K nicht auf. Übernimmt man die Erklärung, die die Autoren (Lit. 20 - 22) für das Aufspalten der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ -Reflexe geben - kontinuierliche Kompression der Elementarzelle - so zeigt sich, daß sich mit dem für $\theta = 0,5$ angegebenen Strukturmodell unter Einbeziehung von Doppelstreuung und Berücksichtigung von drei Domänen, die aus der 120° Drehsymmetrie der (111)-Fläche folgen, die " $c(4 \times 2)$ "-Struktur erklären läßt. Bei 300 K wurde aus der Größe der Reflexaufspaltung der maximal erreichbare Bedeckungsgrad zu $\theta = 0,5$ abgeschätzt, wobei die Reflexe aber sehr diffus



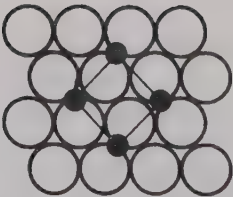
a) reales Gitter
 (---) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ -
 (—) „c(4x2)” -
 Elementarzelle



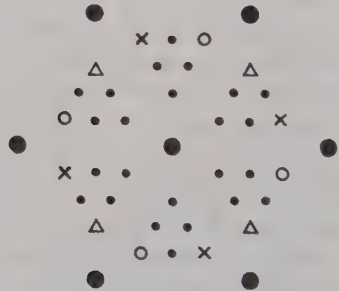
b) reziprokes Gitter
 o $\Delta \times$ Einfachstreureflexe
 • Doppelstreureflexe
 (3 Domänen)

$$\theta_{c0} = 0,5$$

Abb. 40.1



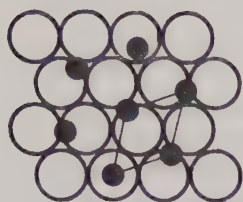
a) reales Gitter
 Elementarzelle



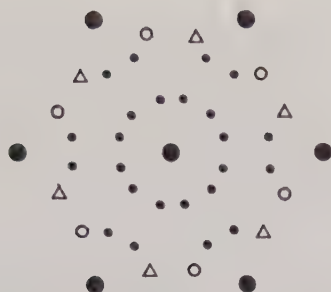
b) reziprokes Gitter
 o $\Delta \times$ Einfachstreureflexe
 • Doppelstreureflexe
 (3 Domänen)

$$\theta_{c0} = 0,6$$

Abb. 40.2



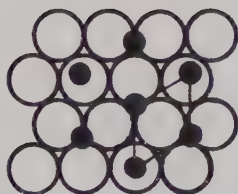
a) reales Gitter
hexagonale
Elementarzelle



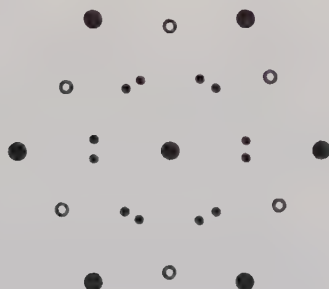
b) reziprokes Gitter
○ Δ Einfachstreureflexe
• Doppelstreureflexe
(2 Domänen)

$$\theta_{c0} = 0,63$$

Abb. 41.1



a) reales Gitter
hexagonale
Elementarzelle



b) reziprokes Gitter
○ Einfachstreureflexe
• Doppelstreureflexe

$$\theta_{c0} = 0,66$$

Abb. 41.2

waren. Es ist möglich, daß bei 300 K der Bedeckungsgrad $\theta = 0,5$ nicht ganz erreicht wird oder daß aufgrund der höheren Temperatur der Unordnungsgrad der Adsorptionsschicht ein scharfes LEED-Bild verhindert. Das LEED-Bild für $\theta = 0,5$ mit dem dazugehörigen aus Lit. 20 übernommenen Strukturmodell ist in Abb. 40.1 dargestellt. Anzumerken ist noch, daß für diese Struktur die Wood'sche Bezeichnung nicht anwendbar ist, da die Winkel der Elementarzelle des Adsorbatgitters nicht mit denen des Substratgitters übereinstimmen. Sie betragen $81,8^\circ$ und $98,2^\circ$. In der Matrixschreibweise lautet die Bezeichnung: $\begin{pmatrix} 0,5 & 1 \\ -1,5 & 1 \end{pmatrix}$.

Läßt man nun bei Erhöhung des Bedeckungsgrades über $\theta = 0,5$ eine weitere Kompression der Elementarzelle zu, so ergeben sich zwanglos die Verschiebungen der Zusatzreflexe, wie sie in Abb. 33f dargestellt sind. Die Kompression läuft bis $\theta = 0,6$ und die entsprechende Struktur ist in Abb. 40.2 zusammen mit dem Strukturmodell zu sehen. Der kleinste CO-CO Abstand beträgt $3,3 \text{ \AA}$ und in der Matrixschreibweise ist die Bezeichnung dieser Struktur: $\begin{pmatrix} 1/3 & 1 \\ -4/3 & 1 \end{pmatrix}$.

Mit Hilfe der Matrixdarstellung läßt sich die gesamte Kompression über einen Parameter λ , der kontinuierlich von 1 bis $1/3$ läuft, ausdrücken:

$$\begin{pmatrix} \lambda & 1 \\ -(\lambda+1) & 1 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{ll} \lambda = 1 & \triangleq \theta = 1/3 \\ \lambda = 1/2 & \triangleq \theta = 0,5 \\ \lambda = 1/3 & \triangleq \theta = 0,6 \end{array}$$

Die angegebenen Strukturmodelle enthalten naturgemäß einen Grad von Willkür bzgl. der absoluten Lage der Ad-Teilchen, die hier als Brückenlage gewählt wurde. Da sich aber während der Kompression die Adsorbatteilchen im gewählten Modell ständig in einem Gebiet fast konstanter Adsorptionsenergie befinden - dies ergeben Berechnungen nach einem modifizierten Andersonmodell, bei dem die Variation der Bindungs-

energie mit dem Adsorptionsplatz untersucht wird (Lit. 26)-
erscheint die angenommene Struktur sehr plausibel.

Die beiden nächsten LEED-Strukturen (Abb. 34 bzw. 41.1 und 41.2) lassen sich nur durch die Annahme hexagonaler Überstrukturen erklären, bei der die Elementarzelle des Adsorbatgitters gegen das Substratgitter gedreht ist und aufgrund der Kristallsymmetrie zwei Domänen auftreten (Lit. 27). Da es sich aber um inkohärente Strukturen handelt, konnten Größe und Richtung der Elementarzellen nur durch Ausmessen von Photographien ermittelt werden. Es ergaben sich:

	Abb. 41.1	Abb. 41.2
CO-CO Abstand	$3,46 \pm 0,03 \text{ \AA}$	$3,38 \pm 0,03 \text{ \AA}$
Drehwinkel	$18,4^\circ \pm 0,5^\circ$	30°
Bedeckungsgrad	$0,63 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,01$

Bei den Strukturmodellen wurden die beiden Eckpunkte der CO- und der Pd-Elementarzellen willkürlich übereinander gelegt, da die Korrelation zwischen Adsorbat- und Substratgitter weitgehend aufgehoben ist.

b) Thermische Desorption.

Die Auswertung der Flächen unter den Kurven, die sich bei thermischer Desorption ergaben und die ein relatives Maß für die Menge der adsorbierten Teilchen darstellen, ist in Abb.44 zu sehen. Hier war es mithilfe der LEED-Strukturen möglich, die Flächen in absoluten Bedeckungsgraden zu eichen, so daß eine Auftragung Dosis gegen Bedeckungsgrad erfolgen konnte. Es wird deutlich, daß bis $\Theta \approx 0,4$ ein linearer Zusammenhang zwischen der angebotenen Dosis und Θ besteht, d.h. der Haftkoeffizient bleibt konstant und läßt sich zu 1 bestimmen. Mit steigendem Bedeckungsgrad fällt der Haftkoeffizient dann schnell ab. Der maximale Bedeckungsgrad beträgt unter den gewählten Bedingungen 0,64, wobei zu bemerken ist, daß $\Theta = 0,66$ (LEED) nur bei stationärem

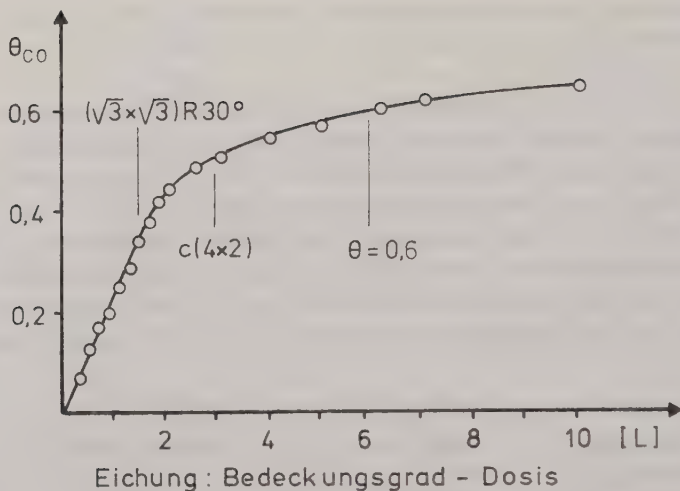


Abb. 44

CO-Partialdruck zu erreichen war.

Vergleicht man die Aktivierungsenergie, die sich bei Auswertung der Druckmaxima der thermischen Desorptionsspektren ergeben mit dem Wert für die Adsorptionsenergie, der durch Gleichgewichtsmessungen ermittelt wurde, so liegt der Wert bei thermischer Desorption um 4 kcal/Mol niedriger. Diese Werte sollten aber übereinstimmen, da aufgrund des hohen Haftkoeffizienten nicht zu erwarten ist, daß die Adsorption von CO aktiviert ist. Um eine Übereinstimmung zu erreichen, muß der Frequenzfaktor ca. $5 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ betragen, was bedeutet, daß das Verhältnis der Zustandssummen, welches bei der vereinfachten Auswertung zu 1 angenommen wird, einen Wert von etwa 50 besitzt. Dies erscheint auch plausibel, da der aktivierte Komplex eine höhere Beweglichkeit als das adsorbierte Molekül besitzen sollte. Ähnliches zeigte sich auch bei CO-Desorption von Ni(110) (Lit. 28) und Ir(111) (Lit. 29).

c) Vergleich mit älteren Arbeiten

Verknüpft man die Ergebnisse bei 200 K und 300 K, so läßt sich das Adsorptionsverhalten von CO auf Pd(111) in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad in drei Bereiche aufteilen:

(i) $\theta \leq 1/3$: Hier ergibt sich vollständige Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen. Die Ausbildung einer geordneten Adsorptionsschicht erfolgt über Inselbildung - die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur tritt bereits bei $\theta < 0,2$ auf -, woraus auf eine anziehende Wechselwirkung geschlossen werden kann. Der Haftkoeffizient bleibt konstant mit dem Wert eins, was die Annahme eines Vorläuferzustandes nahelegt. Die scheinbare Diskrepanz zwischen der Tatsache, daß die Adsorptionsenergie konstant bleibt, während die Maxima der thermischen Desorptionsspektren zu etwas niedrigerer Temperatur verschoben werden, läßt sich durch die mit steigendem Bedeckungsgrad kleiner werdende Beweglichkeit der adsorbierten Teilchen erklären, während der aktivierte Komplex unverändert bleiben sollte. Dies führt zu einer Vergrößerung des Frequenzfaktors und damit zu einer scheinbaren Erniedrigung der Aktivierungsenergie für die Desorption.

(ii) $1/3 < \theta \leq 0,6$: Es erfolgt eine kontinuierliche Kompression des Adsorbatgitters, wobei die eindeutige Kohärenz zwischen Adsorbat- und Substratgitter verloren geht. Hierbei werden die Teilchen in "energetischen Gräben", die zwischen den Brückenplätzen existieren (Lit. 26), verschoben, durch welche die Kompressionsrichtung vorgegeben ist. Es entstehen inkohärente Strukturen, bei denen aber die Periodizität senkrecht zur Kompressionsrichtung erhalten bleibt. Gleichzeitig setzt eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen ein, was dem Einsetzen der Desorption bei immer tieferen Temperaturen entspricht. Der Bedeckungsgrad $\theta = 0,5$ ist dadurch ausgezeichnet, daß alle Teilchen äquivalente Brückenplätze einnehmen können, was die Ausbildung von großen Domänen und damit ein LEED-Bild mit scharfen Reflexen ermöglicht. Bei weiterer Kom-

pression nimmt die abstoßende Wechselwirkung stark zu - bei den thermischen Desorptionsspektren ist eine deutliche Schulter ausgeprägt - und die Überstrukturen sind relativ instabil. In diesem Bereich - θ zwischen 0,5 und 0,6 - ist eine Störung durch den Einfluß des Elektronenstrahls zu erkennen, die mit großer Wahrscheinlichkeit jedoch nicht durch Elektronenstoßdesorption zu erklären ist, da die Strukturen mit höherem Bedeckungsgrad nicht beeinflußt werden. Es handelt sich eher um eine Störung der langreichweitigen Periodizität der Überstruktur. Der kürzeste Abstand zwischen zwei CO-Atomen beträgt bei $\theta = 0,6$ 3,3 Å, wie er auch auf Ni(111) (Lit. 30) gefunden wurde.

(iii) $\theta > 0,6$: Bei diesen Bedeckungsgraden geht die Korrelation des Adsorbatgitters mit dem Untergrund weitgehend verloren. Es bildet sich eine hexagonale Struktur aus, eine Anordnung, die bei gegebenem CO-CO-Abstand den höchsten Bedeckungsgrad ermöglicht. Die Größe des Bedeckungsgrades ist bei den Strukturen für $\theta = 0,6$ und $\theta = 0,63$ nicht sehr verschieden, was für das gleichzeitige Vorhandensein von Domänen beider Strukturen im Übergangsbereich - Überlagerung beider LEED-Bilder - verantwortlich sein dürfte. Die Richtung der Ad-Zelle bzgl. des Grundgitters ergibt sich aus der Minimalisierung der Gesamtenergie der Adsorbatschicht. Dies hat zur Folge, daß hierbei der CO-CO-Abstand sich gegenüber dem minimalen Abstand bei $\theta = 0,6$ vergrößert, aber der mittlere Abstand zu den sechs nächsten Nachbarn bei Übergang zur hexagonalen Struktur von 3,7 Å für $\theta = 0,6$ auf 3,5 Å bzw. später 3,4 Å verringert wird.

Vergleicht man das Adsorptionsverhalten von CO auf Pd(111) mit dem auf anderen Übergangsmetallen der VIII. Gruppe, ergeben sich deutliche Übereinstimmungen. So zeigt sich die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auf den (111)-Flächen von Ni (Lit. 30), Pt (Lit. 31) und Ir (Lit. 32), wobei die Adsorptionsenergien sehr ähnlich sind. Bei Erhöhung des Bedeckungsgrades erfolgt die uniaxiale Kompression, die auf Ni mit dem Auftreten der Struktur bei $\theta = 0,5$ endet,

während sie sich bei Pt und Ir über $\Theta = 0,6$ hinaus fortsetzt. Erstaunlich ist, daß auf Ni die Kompression ebenfalls bei einem minimalen CO-CO-Abstand von $3,3 \text{ \AA}$ aufhört - der niedrigere Bedeckungsgrad erklärt sich aus der kleineren Gitterkonstanten - , worauf sich ein hexagonales Adsorbatgitter ausbildet mit $\Theta = 0,57$. Als Erklärung bietet sich an, daß die Änderung der CO-Adsorptionsenergie mit der Position in der Elementarzelle des Substratgitters auf Ni und Pd fast völlig übereinstimmt (Lit. 26).

Auch die aus den LEED-Strukturen ermittelten maximalen Teilchendichten der CO-Adsorptionsschicht auf den verschiedenen Metallen bestätigen die große Ähnlichkeit bzgl. CO-Chemisorption. Dies bedeutet, daß auf den (111)-Flächen der maximale Bedeckungsgrad fast ausschließlich durch die CO-CO Wechselwirkung festgelegt ist.

	$\Theta_{\max}$	CO_{ad} Moleküle/cm ²
Ir(111) Lit. 32	0,66	10^{15}
Pt(111) Lit. 31	0,65	$9,8 \cdot 10^{14}$
Ni(111) Lit. 30	0,57	10^{15}
Pd(111)	0,66	10^{15}

d) UPS

Aus Photoemissionsuntersuchungen von an Übergangsmetallen adsorbiertem Kohlenmonoxid existiert bereits eine Reihe von Ergebnissen, sowohl für polykristallines Material als auch für Einkristalle, so z.B. Ni (Lit. 7, 30,35), Ir (Lit. 32,36), Mo (Lit. 37), Ru (Lit. 38) und Pd (Lit. 39). Alle Spektren zeigen die gleiche prinzipielle Struktur, die auch bei dieser Untersuchung gefunden wurde, nämlich zwei Maxima der Elektronenemission, die eindeutig dem adsorbierten CO zuzuschreiben sind und deren Lage etwa 8-9 eV bzw. 11-12 eV unter der Fermienergie ist, wobei ihr Abstand ca. 3 eV beträgt. Eastman und Cashion (Lit. 7), die das erste Photoelektronenspektrum von

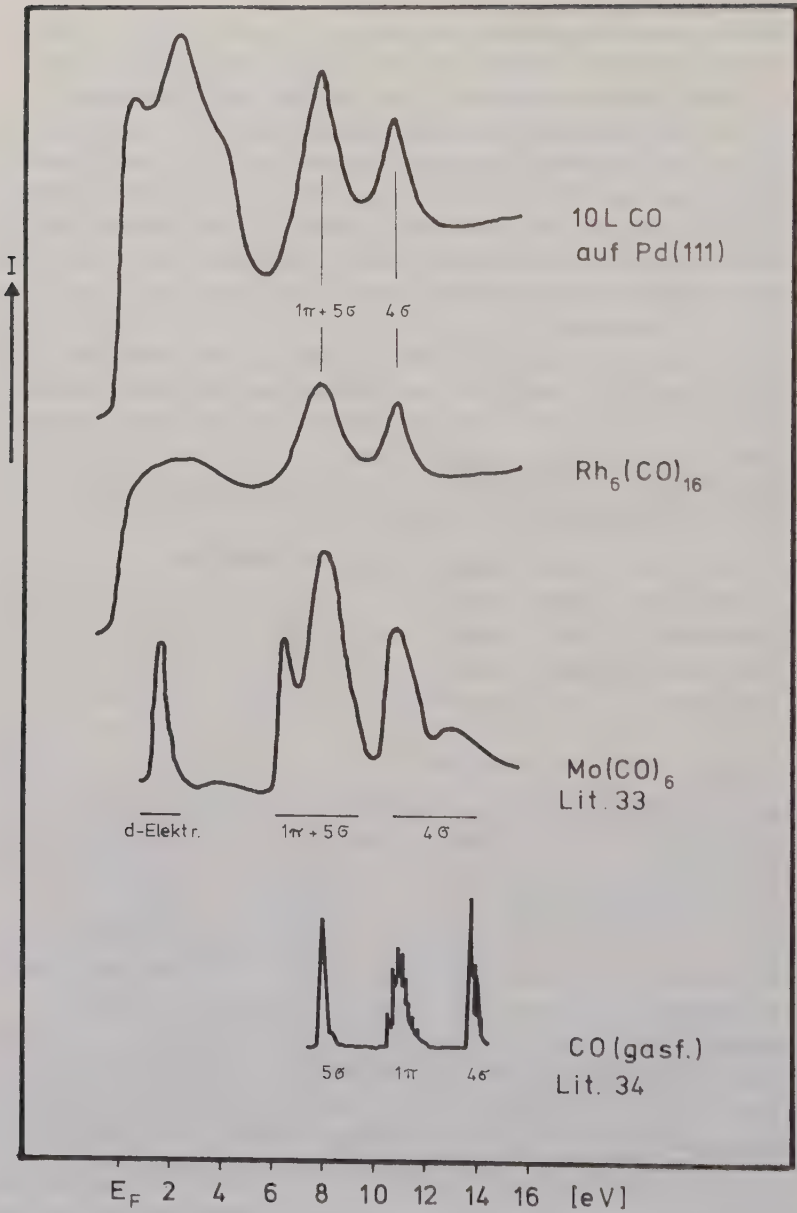


Abb. 48

Photoelektronenspektren von
freiem, adsorbiertem und in
Karbonylen gebundenem CO

adsorbiertem CO aufnahmen, haben aus dem Vergleich mit dem Spektrum von gasförmigem CO (Abb. 48) dem Maximum bei kleinerer Bindungsenergie das 5σ - dem bei größerer das 1π -Orbital zugeordnet. Es ergaben sich jedoch bald Zweifel an dieser Zuordnung, da einerseits keine Erklärung für das Fehlen des dem 4σ -Orbital des freien CO entsprechenden Signals gefunden werden konnte - die Vermutung, es werde durch das Einsetzen der HeI-Linie überdeckt, wurde durch Messungen an Ru mit XPS ($h\nu = 1256 \text{ eV}$) widerlegt (Lit. 38a) -, andererseits zeigten Untersuchungen an Ni(110), Ni(100) (Lit. 35b,40) und Ir(100) (Lit. 36) deutliche Anzeichen dafür, daß der Peak bei kleinerer Bindungsenergie aus zwei sich überlappenden Maxima besteht. Auch Modellrechnungen an Ni-Clustern (Lit. 41) mit dem CNDO-Verfahren, Ab-Initio-Rechnungen an Übergangsmetallkarbonylen und an einem NiCO-Molekül (Lit. 43,42), wie auch theoretische Untersuchungen mit einem modifizierten Andersonmodell an verschiedenen Metallen (Lit. 26) zeigen bei allen Unterschieden in der energetischen Lage der Chemosorptionsniveaus übereinstimmend die Tendenz, daß sich durch die Bindung der Abstand zwischen 5σ - und 1π -Niveau verringert. Schließlich ergeben auch die Photoelektronenspektren einkerniger Metallkarbonyle, daß, in völliger Übereinstimmung mit den Rechnungen (Lit. 42a,44), die Orbitale, die aus den 5σ - und 1π -Orbitalen des freien CO hervorgehen, zu einem breiten Band verschmiert sind (Abb. 48).

So kann es als gesichert gelten, daß die chemisorptionsinduzierten Maxima dem 4σ - und der Überlagerung von 1π - und 5σ -Niveau zuzuschreiben sind. Weitere Bestätigung bieten neueste Untersuchungen an Ni(111) (Lit. 45), wo die Intensitäten der Zusatzemissionen in Abhängigkeit vom Elektronenaustrittswinkel gegen die Flächennormale gemessen wurden. Hier zeigen sich deutlich zwei Zustände, wobei die Winkelabhängigkeit der Intensitäten darauf hin-

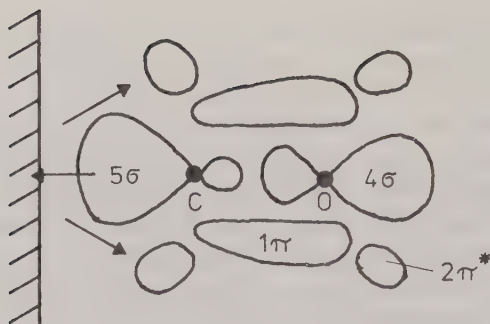
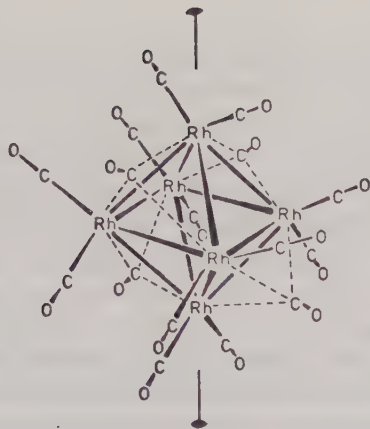


Abb. 50 Donor - Akzeptor Modell
der CO-Chemisorption

deuten, daß die Reihenfolge von 1π - und 5σ -Niveau im Vergleich zum CO-Molekül möglicherweise sogar vertauscht ist.

Die Modellvorstellung, die man sich in Anlehnung an die Übergangsmetallkarbonyle über das Zustandekommen der Chemisorptionsbindung macht, wurde ursprünglich von Grimley (Lit. 46) vorgeschlagen. Sie ist in Abb. 50 angedeutet. Demnach steht die C-O Verbindungsachse senkrecht zur Oberfläche, wobei das Kohlenstoffatom der Fläche zugewandt ist. Für die Bindung erfolgt ein Elektronenübergang aus dem 5σ -Orbital in das Metall bei gleichzeitiger Rückdonation in das unbesetzte antibindende $2\pi^*$ -Orbital des Kohlenmonoxids. Dies hat zur Folge, daß das $2\pi^*$ -Niveau aufspaltet, wobei ein Term knapp unter dem Fermi-niveau entsteht. Die Photoemission aus diesem nun teilweise besetzten Orbital ließe eine mögliche Deutung des Maximums zu, welches im Photoelektronenspektrum bei 2,3 eV unter der Fermienergie zu erkennen ist (Abb. 37). Auch könnte man diesen Effekt, nämlich den Übergang von Metall-d-Elektronen auf das CO-Molekül, zur Interpretation des extremen Rückgangs der Emission am d-Band heranziehen, da die Wirkungsquerschnitte für die Anregung durch Photonen sicherlich unterschiedlich sind. Doch erscheint dieses Bild angesichts der



Struktur
des
 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$

Abb. 51

Stärke der Dämpfung reichlich unbefriedigend und eine Erklärung dieses Effekts stellt ein noch ungelöstes Problem dar.

Die Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse in Karbonylen und bei der Chemisorption wird an dem Photoelektronenspektrum des $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ deutlich, das in Abb. 48 dargestellt ist. Es zeigt erstaunliche Übereinstimmung mit dem darüber abgebildeten Spektrum des adsorbierten CO. Die Kurve läßt ein breites Maximum erkennen, das sich in Analogie zu Pd als "d-Band" interpretieren ließe, und zwei schmalere Peaks, die zweifellos als Emission aus den $5\sigma/1\pi$ - und 4σ -Orbitalen der CO-Liganden anzusehen sind. Betrachtet man sich die Struktur von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, die erstmals 1963 von Corey et al. (Lit. 47) aufgeklärt wurde, so handelt es sich um 6 Rh-Atome, die in Form eines regelmäßigen Oktaeders angeordnet sind und die als Beispiel eines Metallclusters aufgefaßt werden können. SCF-X α -Rechnungen (Lit. 48) an Ni, Cu, Pd und Pt haben gezeigt, daß bereits Cluster von 13 Metallatomen elektronische Eigenschaften aufweisen, die den Bandstrukturen unendlich ausgedehnter Kristalle weitgehend gleichen, so daß man hier

durchaus von d-Band-Emission sprechen kann.

Von den 16 CO-Liganden sind je 2 in terminaler Lage an die Rhodiumatome, die übrigen 4 an je 3 Rhodiumatome gebunden (Abb. 51). Setzt man die CO-Liganden des Karbonyls den adsorbierten Molekülen gleich, so lassen sich aus der Übereinstimmung der Spektren zwei wichtige Schlußfolgerungen ziehen:

(i) Die Lage der Chemisorptionsniveaus in den Photoelektronenspektren ist relativ unempfindlich gegen die Stärke der Bindung, d.h. Brückenlage und lineare Stellung lassen sich nicht unterscheiden, obgleich nach Abschätzungen im Zusammenhang mit mikrokalorischen Untersuchungen der Standardbildungsenthalpie von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ (Lit. 49) sich ergeben hat, daß die Bindungsenergien von dreifach koordiniertem und terminalem CO sich um mehr als 10 kcal/Mol unterscheiden sollten. Dies würde auch erklären, warum die Photoemissionsspektren von adsorbiertem CO bei allen untersuchten Metallen dieselben Hauptmerkmale aufweisen.

(ii) Sowohl bei der Chemisorption wie auch bei der Emission von Photoelektronen handelt es sich um stark lokalisierte Phänomene, so daß von der experimentellen Seite her die Ergebnisse, die bei theoretischen Untersuchungen an Metallclustern gefunden werden, als in hohem Maße übertragbar erscheinen.

In Abb. 48 wurde entsprechend üblichem Vorgehen die Fermienergie als Nullpunkt der Energieskala benutzt, so daß die Spektren des gasförmigen CO und des $\text{Mo}(\text{CO})_6$ um 6 eV verschoben sind, d.h. um die Austrittsarbeit von Pd plus der maximalen Austrittsarbeitsänderung bei CO-Adsorption. Da bei gasförmigem CO die Ionisierungspotentiale für 5σ -, 1π - und 4σ -Elektronen 14, 16,9 und 19,7 eV betragen, könnte man argumentieren, das 5σ -Niveau ändere durch die Chemisorption seine energetische Lage kaum, da das 5σ -Maximum

des Photoelektronenspektrums bei 7,9 eV liegt, während die anderen erheblich verschoben würden. Hier treten nun aber prinzipielle Schwierigkeiten auf:

(i) Es ist noch ungeklärt, wie unterschiedlich die elektrischen Felder sind, die auf die Metallelektronen bzw. die vom Adsorbat kommenden Elektronen wirken, bis diese eine makroskopische Distanz zur Metalloberfläche haben. Diese Felder werden z.B. durch das Bildkraftpotential oder durch die Dipolschicht an der Oberfläche hervorgerufen. In einer Arbeit von Hagstrum (Lit. 54) wurde gezeigt, daß ohne die Kenntnis dieser Einflüsse ein Vergleich von auf das Vakuumniveau bezogenen Ionisierungspotentialen mit gemessenen Bindungsenergien, die auf das Fermi-niveau bezogen sind, nicht möglich ist.

(ii) Weiterhin ist noch ein Effekt zu berücksichtigen, der als extra-atomare Relaxation bezeichnet wird und dessen Größe einige eV betragen kann. Hierbei handelt es sich darum, daß sich das System wegen des durch das emittierte Photoelektron hervorgerufenen Loches in einem angeregten Zustand befindet, um dessen Abstand zum Grundzustand, in den das System relaxiert, die Bindungsenergie verringert erscheint. Da nun die Größe dieses Energieabstandes stark von der Lokalisierung des Eielektronenzustandes abhängt, aus dem das Elektron emittiert wird, ist die Verfälschung bei Metall- und Molekülelektronen unterschiedlich.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß quantitative Aussagen über die Chemisorptionsbindung selbst aus Verschiebungen der Molekülenergieniveaus aufgrund von Photoelektronenmessungen nur mit großen Einschränkungen gemacht werden können und bisher höchstens aus Untersuchungen der Adsorption eines Moleküls an verschiedenen Substraten Tendenzen angegeben werden können.

Zur Stützung des bisher vorgeschlagenen Bildes lassen sich Ergebnisse, die mit Hilfe der hochempfindlichen IR-Spektroskopie gewonnen wurden, heranziehen. Erste Untersuchungen der CO-Adsorption an Pd (dispergiert auf Metalloxiden) wurden bereits 1956 von Eischens et al. (Lit. 50) durchgeführt. Es zeigten sich hierbei im wesentlichen zwei Absorptionsbanden, die in Übertragung von Messungen an Metallkarbonylen zwei Spezies von adsorbiertem CO zugeschrieben wurden, und zwar einer linear gebundenen Form, die über 2000 cm^{-1} absorbiert, und einer auf einem Brückenplatz adsorbierten Art, die unter 2000 cm^{-1} ir-aktiv ist. - Der CO-Streckschwingung des freien Moleküls entspricht eine Wellenzahl von 2143 cm^{-1} . - Die Bande unter 2000 cm^{-1} ist relativ breit und ihr Maximum verschiebt sich mit zunehmender Belegung zu höheren Wellenzahlen, während bei Karbonylen beide Linien in etwa gleiche Breite besitzen, so z.B. das hier untersuchte $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, das bei 2070 und 1793 cm^{-1} absorbiert (Lit. 51). Auch ist die Bindungsenergie der Brückenform deutlich höher als die der linearen Spezies.

Nun hat Blyholder (Lit. 52) eine Interpretation der IR-Ergebnisse vorgeschlagen, die auf Aussagen bzgl. der Geometrie des Adsorptionsplatzes verzichtet. Er korreliert die Stärke der Chemisorptionsbindung mit der Größe der Rückdonation in das $2\pi^*$ -Orbital von CO, die zu einer Schwächung der CO-Bindung führt und damit zu einer Abnahme der Schwingungsfrequenz. Zur gleichen Ansicht kommen Baerend und Ros (Lit. 44), die einen linearen Zusammenhang zwischen Schwingungsfrequenz und Besetzungszahl des $2\pi^*$ -Orbitals für sehr wahrscheinlich halten. Damit wäre das Auftreten der IR-Banden mit der Existenz von zwei Arten an Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche zu erklären, was aufgrund der minimalen Größe der Pd-Kristallite bei dispergiertem Material durchaus plausibel ist.

Die erste Untersuchung, deren Ergebnisse mit Einkristallmessungen zu vergleichen sind, ist eine Arbeit von Bradshaw (Lit. 53), der an Pd-Filmen IR-Reflexionsspektroskopie betrieben hat. Er fand bei ungetemperten Filmen ebenfalls beide Banden, bei getemperten Filmen, die vorzugsweise (111)- und (100)-Orientierung aufweisen, fehlte die der linear gebundenen Spezies zugeschriebene Absorptionslinie. Bei $1930 - 1990 \text{ cm}^{-1}$ trat eine breite Absorptionsbande auf, deren Maximum mit zunehmender Bedeckung zu höheren Wellenzahlen verschoben wurde und bei stationärem CO-Partialdruck (10^{-6} Torr) eine scharfe Linie bei 1987 cm^{-1} zeigte.

Daraus ergibt sich, daß auf der Pd(111)-Fläche das CO nur in einer Bindungsform vorliegt, wobei die Frequenzverschiebung mit der abnehmenden Bindungsenergie zu korrelieren wäre. Somit ist eine mit den LEED-Ergebnissen und den thermischen Desorptionsspektren konsistente Interpretation möglich. Auch die Annahme von Brückenplätzen in den Strukturmodellen zu den LEED-Bildern ist hiermit verträglich, da es wahrscheinlich ist, daß eine Bindung an zwei Metallatome deren Stärke erhöht und damit die Rückdonation in das $2\pi^*$ -Orbital vergrößert.

4.3 Die Chemisorption von Sauerstoff

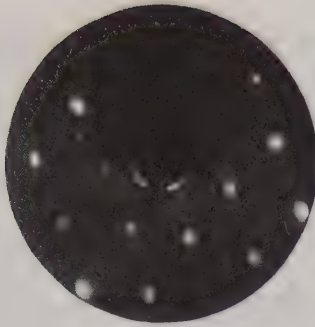
4.3.1 Vorbemerkungen

Bei Untersuchungen der Sauerstoffadsorption tritt in Ganzmetallsystemen stets die Schwierigkeit auf, daß mit der Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes gleichzeitig eine Vergrößerung des CO- und H₂-Anteils im Restgas verbunden ist. Bei Messungen ist daher die Möglichkeit der Koadsorption beider Gase mit Sauerstoff zu berücksichtigen und im Zusammenhang damit die Reaktion zu Kohlendioxid bzw. Wasser, die im Fall von H₂O bereits bei Raumtemperatur, im Fall von CO₂ ab etwa 150° C mit einer Reaktionswahrscheinlichkeit nahe eins abläuft. Die bei dieser Arbeit vorliegenden experimentellen Bedingungen lassen aber unkontrollierte Koadsorptionseffekte ausschließen.

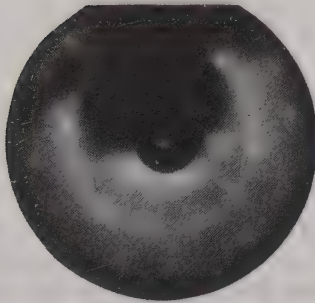
Aus bereits vorliegenden Arbeiten zur Sauerstoffadsorption ist bekannt, daß O₂ an Pd dissoziativ adsorbiert (Lit. 20,22). Gleichfalls wurden Anzeichen für eine Volumenlöslichkeit des Sauerstoffs in Palladium gefunden (Lit. 21,61), eine Erscheinung, die z.B. am System Ag/O schon genauer untersucht worden ist (Lit. 55). Hiermit verbunden ist das Problem der Oxidation, die z.B. an Ni (Lit. 30) das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff wesentlich beeinflusst.

4.3.2 LEED-Untersuchungen

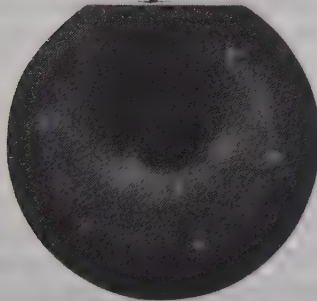
Durch Adsorption von 3 L Sauerstoff bei 300 K ergab sich im LEED-Bild eine diffuse (2 x 2)-Struktur, deren Reflexe bei weiterer Sauerstoffzugabe schärfer wurden und bei einer Dosis von ca. 8 L ein Optimum erreichten (Abb. 57a). Wurde die Belegung bei einer Kristalltemperatur T = 200 K durchgeführt, erreichte die LEED-Struktur auch nach 12 L nicht die bei Raumtemperatur vorhandene Schärfe. Es war aber möglich, durch Adsorption (8 L) bei 200 K und



a) (2x2) - Struktur
 $E_p = 37 \text{ eV}$



b) Oxid-Struktur
 $E_p = 100 \text{ eV}$



c) Oxid-Struktur
 $E_p = 70 \text{ eV}$

anschließendes Erwärmen auf 300 K ein LEED-Bild zu erzielen, das in der Qualität mit dem bei Raumtemperatur erzeugten übereinstimmte. Erhöhte man bei 200 K die Sauerstoffexposition auf mehr als 100 L, so trat eine Überlagerung von (2×2) - und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Reflexen auf, die durch kontinuierliche Abschwächung der (2×2) -Reflexe bei gleichzeitig entstehenden $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Reflexen erfolgte. Dies setzte sich bis ca. 500 L fort, bis nur noch die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur vorhanden war. Während des Vorganges blieb die Schärfe der Reflexe erhalten. Erhitzte man die Probe langsam auf 500 K, so lief der Prozess in umgekehrter Richtung ab und bei 300 K war wieder eine scharfe (2×2) -Struktur zu sehen, die nach Erreichen von ca. 500 K bis auf extrem diffuse Reste ebenfalls verschwunden war. Dies geschah übrigens auch, wenn man von einer (2×2) -Struktur ausging, die bei Raumtemperatur erzeugt worden war.

Wurde die Probe bei einem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr über 2-3 h auf 870-900 K gehalten, ergab sich eine scharfe (2×2) -Struktur, die auch bei 1000 K noch deutlich erkennbar war und die unter Wasserstoffeinwirkung (10^{-6} Torr) unverändert blieb, während bei 300 K adsorbierter Sauerstoff - ebenfalls (2×2) - mit Wasserstoff unter Bildung von Wasser reagierte, wobei die Reaktionsausbeute nahe eins lag. Eine Ausdehnung der Adsorptionsperiode auf über 8 h erbrachte keine Veränderung des LEED-Bildes mehr.

Während der NO-Untersuchungen (Kap. 4.5) wurde festgestellt, daß unter bestimmten Bedingungen durch Dissoziation von NO eine Sauerstoffanreicherung der Probenoberfläche eintrat, während der ebenfalls entstehende Stickstoff desorbierte. Wurde der Kristall dem entsprechend bei einem NO-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr und einer Temperatur von 1100 K gehalten, war nach ca. 3 h ein LEED-Bild vorhanden, wie es in den Abb. 57a und 57b zu sehen ist. Es ist ein

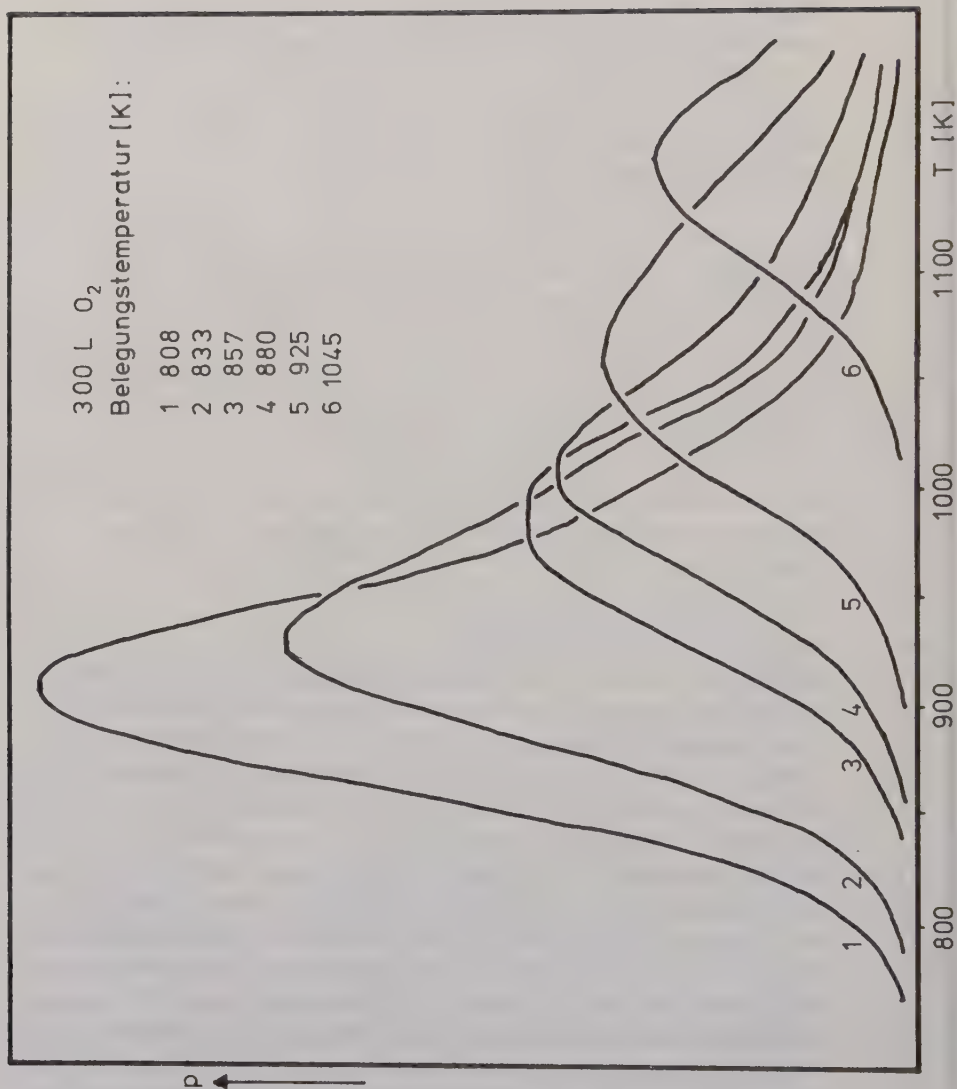
starker Untergrund erkennbar, auf dem sich ein Ring im Abstand eins bzgl. des Grundgitters ausprägt. Weiterhin sind deutliche Reflexe auf $(1/2, 0)$ vorhanden, während die $(1/2, 1/2)$ -Reflexe, die ebenfalls zu einer (2×2) -Struktur gehören, nur diffus und relativ intensitäts-schwach ausgebildet sind.

Das Auger-Elektronenspektrum einer Probe, die dieses LEED-Bild zeigte, wies neben den Palladiumübergängen nur den KLL-Peak des Sauerstoffs bei ca. 520 eV auf, wobei das Verhältnis der Peakhöhen $\text{Pd}(330)/\text{O}(520)$ ungefähr 5 betrug. Für die beiden voll ausgebildeten (2×2) -Strukturen, d.h. für die Sauerstoffadsorptionsschicht, war das Verhältnis größer als 20.

Im Anschluß an diese Behandlung war nur durch längeren Argonionenbeschuß (ca. 20 h) das LEED-Bild der reinen Probe zu reproduzieren.

4.2.3 Thermische Desorption

Wurden auf der $\text{Pd}(111)$ -Fläche unmittelbar im Anschluß an einen Reinigungszyklus (Argonionenbeschuß mit nachfolgendem Tempern) 10 L Sauerstoff bei 300 K adsorbiert, so ließ sich bei Erhitzen des Kristalls keinerlei Sauerstoff-desorption nachweisen, O war also ins Volumen diffundiert. Erst nach wiederholter Adsorption von Sauerstoff mit anschließendem Aufheizen (bis 1100 K) trat ein Maximum in den thermischen Desorptionsspektren auf, dessen Höhe mit der O_2 -Dosis kontinuierlich anwuchs und bei einer Gesamt-exposition von etwa 100 L einen stationären Wert erreichte. Die Temperatur bei maximaler Desorptionsrate war 845 K, aber auch bis ca. 1150 K war noch deutliche Sauerstoff-desorption nachzuweisen. Aufgrund dieser Messungen, die darauf hindeuteten, daß die Sauerstoffabsorption bei den Temperaturen, die für die Desorption erforderlich sind,



Desorptionsspektren bei verschiedenen
 Adsorptionstemperaturen

Abb. 60

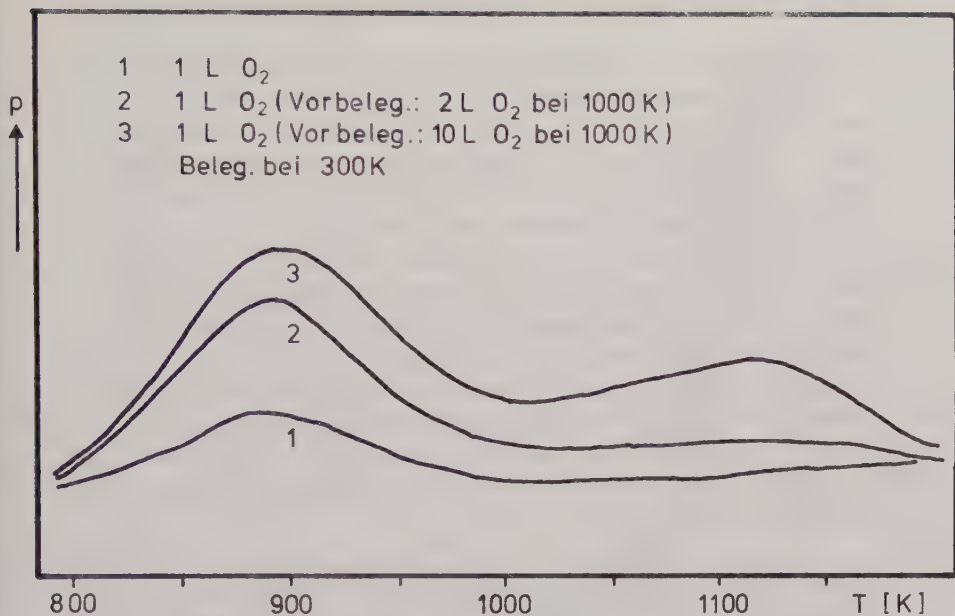


Abb. 61.1

Abhängigkeit der Desorptionsspektren
 von der Vorbelegungsmenge

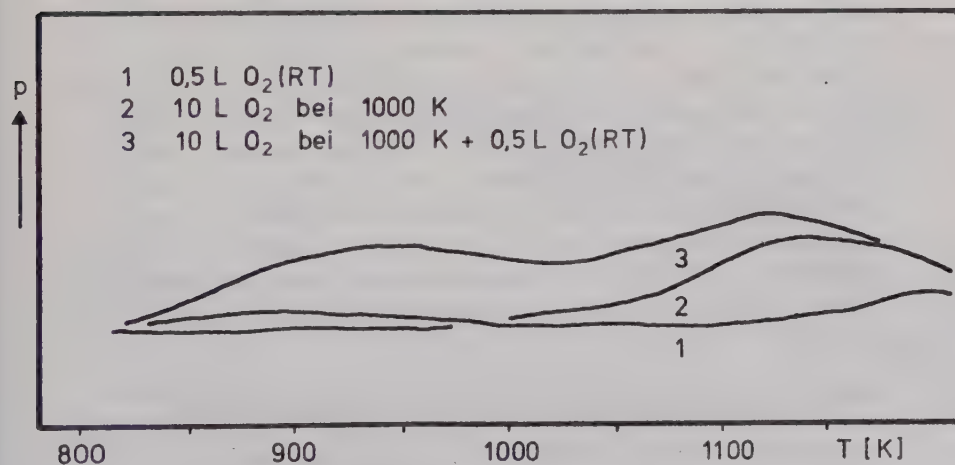


Abb. 61.2

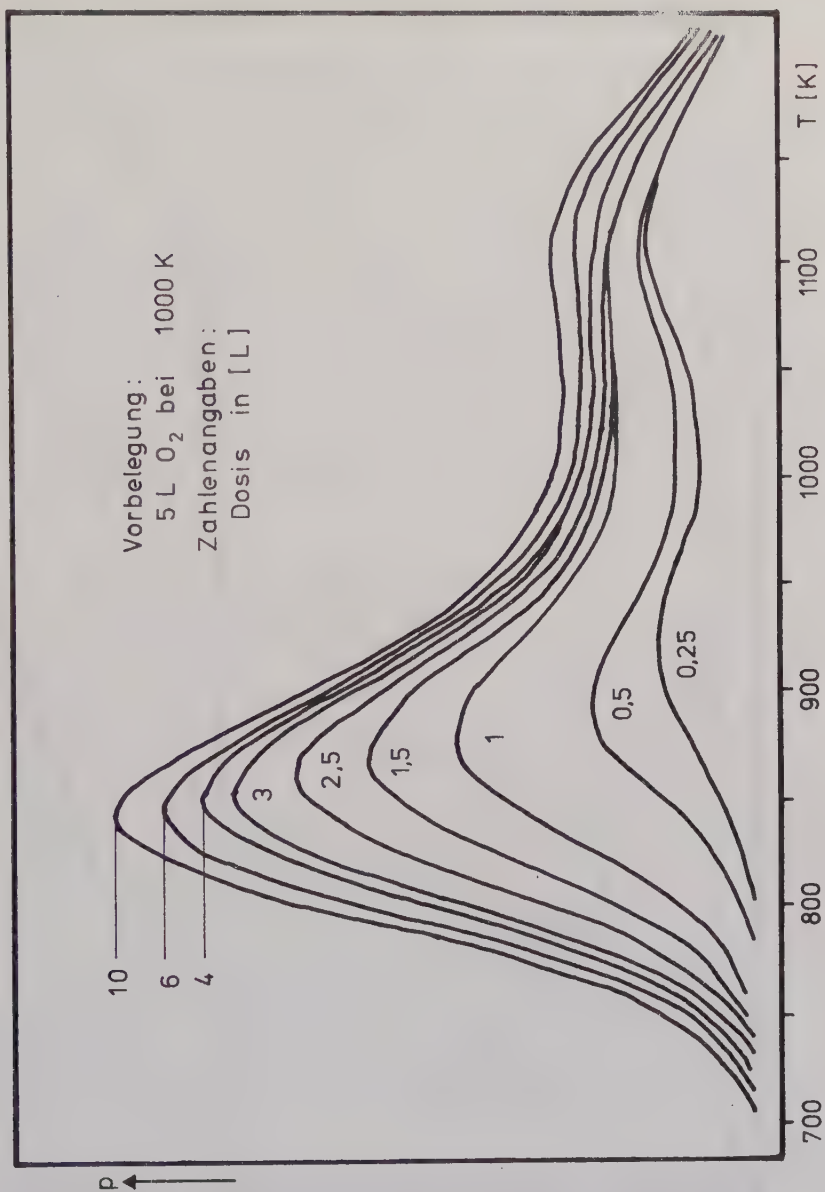
Einfluß der Vorbelegung
 bei kleinen Dosen

eine wesentliche Rolle spielt, wurden bei verschiedenen Kristalltemperaturen jeweils 300 L O₂ adsorbiert. Die Desorptionsspektren, die sich hierbei ergeben, sind in Abb. 60 dargestellt. Mit steigender Adsorptionstemperatur erhöht sich die Desorptionstemperatur unter gleichzeitiger starker Abnahme der Flächen unter den Kurven. Eine Erklärung für diesen Effekt ist durch Annahme von Volumenabsorption möglich, so daß die Desorption von Sauerstoff bei den höheren Temperaturen diffusionskontrolliert ist. Eine Erweiterung der Desorptionsserie der Abb. 60 zu höherer Temperatur war wegen der Art der Probenhalterung leider nicht möglich. Die Höhe des Maximums der Kurve 1 entspricht etwa einem Sechstel der Größe, die sich bei Adsorption von 10 L O₂ bei 300 K ergibt im oben erläuterten stationären Fall.

Wurde bei konstanter Adsorptionstemperatur die angebotene Menge an Sauerstoff erhöht, so zeigte sich eine Vergrößerung der Maxima mit gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur, bei der das Maximum auftrat.

Der Einfluß, den adsorbierter Sauerstoff auf die Menge der aus dem Chemisorptionszustand desorbierenden Moleküle hat, läßt sich den Abb. 61.1 und 61.2 entnehmen. Hier wurde aufeinanderfolgend zunächst bei 1000 K und anschließend bei 300 K adsorbiert. Adsorptions- und Absorptionszustand sind deutlich zu trennen und mit zunehmender Menge adsorbierten Sauerstoffs vergrößert sich die Desorption aus dem Chemisorptionszustand um mehr als den Faktor 3. Weiter ist zu erkennen (Abb. 61.2), daß in Konkurrenz zur Desorption ein Teil der chemisorbierten Atome absorbiert wird, dessen Größe mit wachsender Volumenkonzentration abnimmt.

Um nun eine Verfälschung der Desorptionskurven durch



Dosisabhängigkeit der Desorptionsspektren

Abb. 63

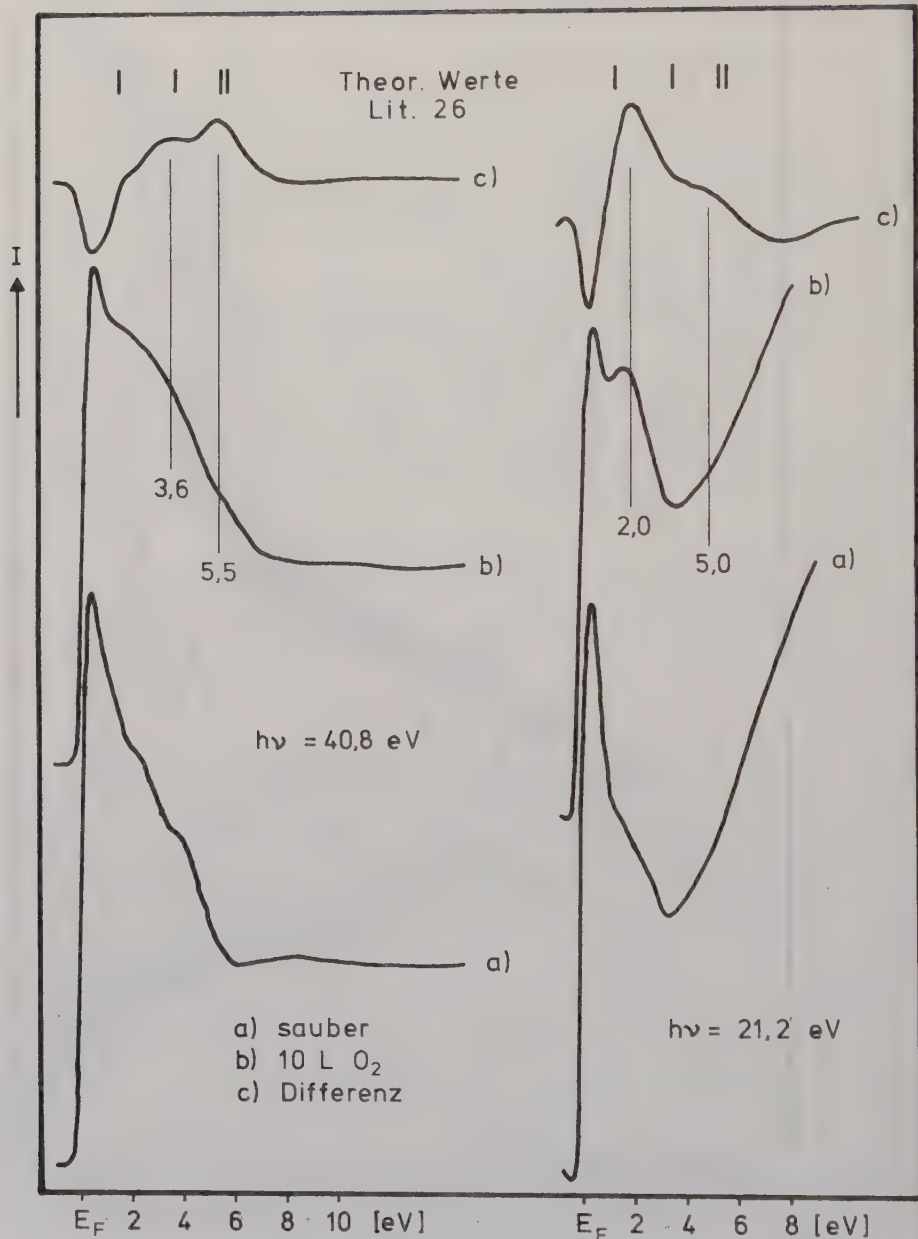


Abb. 64

Photoelektronenspektren bei
Sauerstoffadsorption

Absorption möglichst gering zu halten, wurde bei den Messungen zur Abhängigkeit des Bedeckungsgrades von der Dosis die Probe mit jeweils 5 L Sauerstoff bei 1000 K vorbelegt und dann die Adsorption bei 300 K durchgeführt. Das so erhaltene Ergebnis ist in Abb. 63 dargestellt. Man erkennt die für eine Desorption 2. Ordnung typische Temperaturverschiebung des Maximums mit steigendem Bedeckungsgrad. Ebenfalls deutlich ist, daß trotz Vorbelegung ein gewisser Teil des Sauerstoffs während der Desorption absorbiert wurde. Bei der Auswertung der Flächen unter den Kurven wurde versucht dies mitzubersichtigen, indem die Flächen bis 1200 K bestimmt und anschließend um den Anteil der Vorbelegung, der unabhängig festzulegen war, vermindert wurden. Die Darstellung 70 zeigt das Resultat.

4.3.4 Photoelektronen-Spektroskopie

In den Photoelektronenspektren verursachte die Adsorption von Sauerstoff nur relativ geringe Veränderungen im Vergleich zu den großen Effekten der CO-Adsorption. Hinzu kommt noch, daß die Zusatzemissionen von Sauerstoff in ein Gebiet fallen, in dem durch die Emission aus dem d-Band des Palladium bereits eine starke Variation der Intensität vorliegt, so daß die chemisorptionsinduzierte Erhöhung des Photoelektronenstroms nur in den Differenzspektren deutlich wird. Diese sind für die HeI- und die HeII-Linie zusammen mit den Kurven der reinen und mit Sauerstoff belegten Fläche in Figur 64 abgebildet. Beiden Anregungsenergien gemeinsam ist eine Emissionserhöhung bei etwa 5 eV unter der Fermienergie, während die anderen Maxima sowohl in ihrer energetischen Lage (mehr als 1 eV) als auch in der Intensität bezogen auf die 5eV-Struktur differieren.

Während der oben geschilderten Behandlung mit NO zeigte

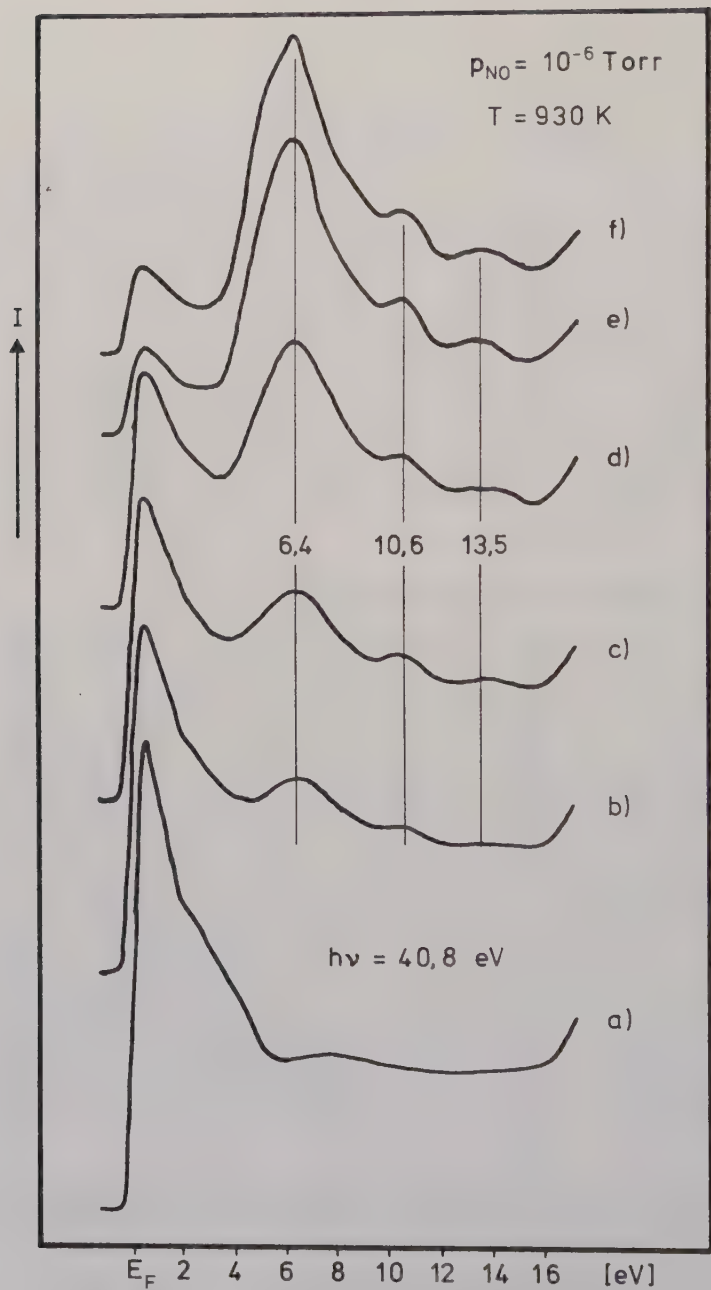


Abb. 66

Zeitliche Entwicklung der
Photoelektronenspektren a) - f)

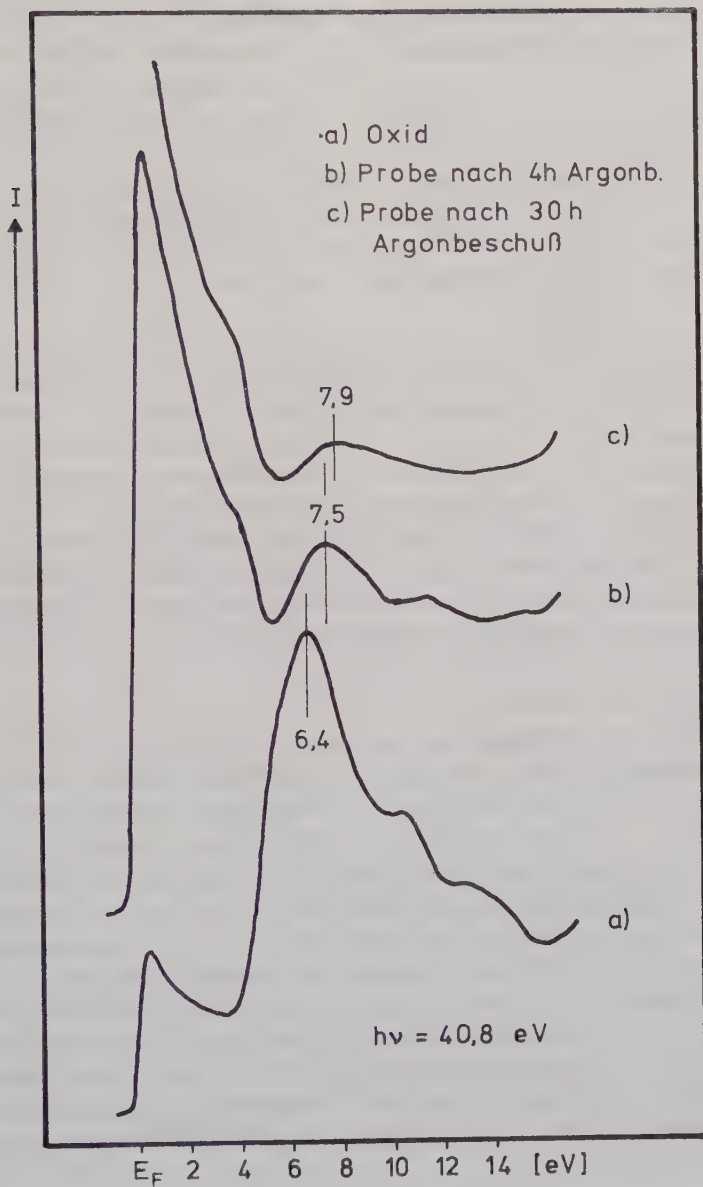


Abb. 67

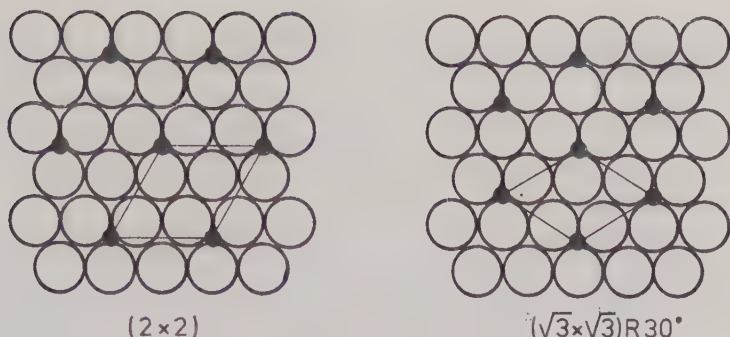
Photoelektronenspektren
der teilweise
gereinigten Probe

sich hingegen eine extreme Veränderung der UPS-Spektren, deren Entwicklung in Abb. 66 dargestellt ist. Es entstehen 3 Zusatzstrukturen, die sich mit zunehmender Dauer der NO-Exposition bei $T = 930 \text{ K}$ (die niedrigere Temperatur verlangsamt den Prozess nur) vergrößern bei gleichzeitiger starker Reduktion der d-Band-Emission. Ihre Lage bei 6,4 , 10,6 und 13,5 eV unter dem Fermi-niveau bleibt konstant und im letzten Spektrum ist zusätzlich noch eine Schulter bei etwa 5,1 eV unter E_F zu erkennen.

Bemerkenswert ist, daß nach teilweiser Reinigung der Probe (einige Stunden Argonionenbeschuß) noch Zusatz-emissionen vorhanden waren (Abb. 67, Kurve b), die um mehr als 1 eV gegen die Strukturen der mit NO behandelten Probe (Abb. 67, Kurve a) verschoben sind. Kurve c zeigt die Fläche nach weiterer Reinigung, wo ein breites Maximum bei 7,9 eV unter der Fermienergie zu sehen ist, es ist also eine weitere Verschiebung erfolgt. Innerhalb der Meßgenauigkeit hat die d-Band-Emission bei Kurve b bereits wieder ihre volle Intensität erreicht.

4.3.5 Diskussion

Eine (2×2) -Struktur bei Sauerstoffadsorption wird neben Pd(111) (Lit. 20) auch auf den (111)-Flächen von Ni (Lit. 30) und Pt (Lit. 56) gefunden. Da aber eine $p(2 \times 2)$ - und eine $c(2 \times 2)$ -Struktur auf einer (111)-Fläche nicht unterscheidbar sind, ergeben sich Schwierigkeiten, allein aus dem LEED-Bild auf den Bedeckungsgrad zu schließen. Für Pt(111) wird eine $c(2 \times 2)$ -Struktur mit $\theta = 0,5$ angenommen, während auf Nickel durch das Auftreten einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur eine $p(2 \times 2)$ -Struktur mit $\theta = 0,25$ als gesichert gelten kann. Für Palladium ergibt sich die gleiche Zuordnung, wenn die durch große Dosen hervorgerufene $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur als reine Sauerstoffphase betrachtet wird, wofür folgende Gründe sprechen:



Strukturmodelle zur Sauerstoffadsorption

Abb. 69

(i) Bereits bei zusätzlicher Adsorption kleiner Mengen von CO und H_2 bilden sich $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Strukturen aus. Hierbei müßte aber zur Konstruktion einer Koadsorptionsstruktur der Bedeckungsgrad beider Spezies 0,33 betragen, was aufgrund der während der Sauerstoffadsorption beobachteten geringen Partialdrücke nicht möglich ist. Auch ist eine übereinstimmende Koadsorptionsstruktur für CO/O und H/O unwahrscheinlich.

(ii) Nach Erhöhung der Kristalltemperatur, was in beiden Fällen zur Abreaktion der koadsorbierten Spezies führt, erscheint wieder eine scharfe (2×2) -Struktur.

Hieraus folgt, daß zwar eine schon durch geringe Mengen von koadsorbiertem CO und H induzierte lokale Erhöhung des Sauerstoffbedeckungsgrades, nämlich eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mit $\theta = 0,33$, wie sie bei den Koadsorptionsuntersuchungen (Kap. 4.4 und 4.8) beobachtet wurde, wegen der Restgaspartialdrücke von H_2 und CO nicht völlig auszuschließen ist, dies aber die Interpretation der LEED-Strukturen nicht beeinflußt, da eine echte Koadsorptionsstruktur mit Sicherheit nicht vorliegt.

Es sind also für beide Adsorptionsgitter - (2×2) und

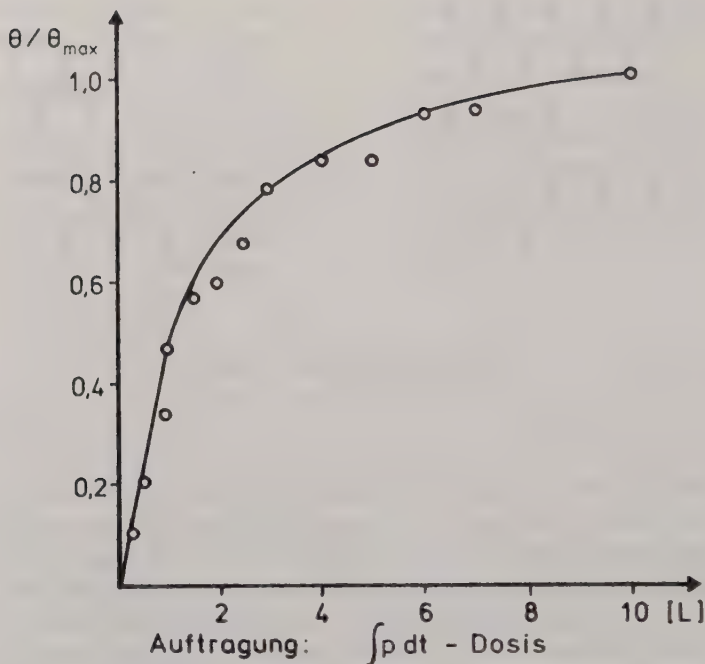


Abb. 70

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - primitive Elementarzellen anzunehmen. Den Sauerstoffatomen wurden dreifach koordinierte Adsorptionsplätze zugeordnet (Abb. 69), in Analogie zu Nickel, wo sich aus dem Vergleich berechneter und gemessener LEED-Intensitäten (Lit. 57) diese Plätze für die $p(2 \times 2)$ -Struktur ergeben.

Die Auswertung der thermischen Desorptionsspektren ist in Abb. 70 zu sehen. Es ist die Fläche unter den Desorptionskurven ($\int p dt$) gegen die Sauerstoffdosis aufgetragen. Nimmt man für den bei Raumtemperatur maximalen Bedeckungsgrad $\theta_{\max}$ entsprechend der $p(2 \times 2)$ -Struktur $\theta = 0,25$ an, so läßt sich der Anfangshafteffizient zu 0,3 bestimmen.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß diese Berechnung aufgrund der zur Desorption konkurrierenden Diffusion ins Volumen nur als untere Grenze zu betrachten ist. Vorausgesetzt wurde dissoziative Adsorption, die aber durch Messungen an Pd-Drähten (Lit. 22) gesichert ist.

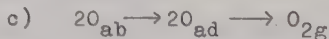
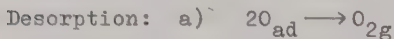
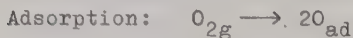
Eine Auftragung $\ln(nT_M^2)$ gegen $1/T_M$ ergab nur bis etwa $\theta = 0,15$ einen linearen Zusammenhang; die zu 55 kcal/Mol ermittelte Aktivierungsenergie steht in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen an polykristallinem Palladium (Lit. 22). Die Abweichung bei $\theta > 0,15$ kann durch die Volumendiffusion oder, was wahrscheinlicher ist, durch eine Bedeckungsgradabhängigkeit der Aktivierungsenergie für die Desorption verursacht sein, wie sie durch abstoßende Wechselwirkung der Ad-Teilchen hervorgerufen wird.

Bis zu $\theta = 0,25$ liegt kein Hinweis auf eine aktivierte Adsorption vor - die mangelhafte Ausbildung der (2×2) -Struktur bei 200 K läßt sich durch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächendiffusion erklären, da nach Erwärmen der Probe auf 300 K sich ein scharfes LEED-Bild einstellt -; es ist jedoch denkbar, daß ab $\theta = 0,25$ die Adsorption merklich aktiviert ist (Lit. 58), was ebenfalls bei abstoßender Wechselwirkung in der Adsorptionsschicht möglich ist. Dies böte auch eine Erklärung, warum die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei Koadsorption mit CO und H entsteht, aber der Haftkoeffizient nach Erreichen der (2×2) -Struktur so gering wird, daß wegen der erforderlichen Expositionsdauer eine Koadsorption aus dem Restgas als Ursache der sich bildenden $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur nicht völlig auszuschließen ist.

Aus den theoretischen Überlegungen zur Sauerstoffadsorption (Lit. 26,59,60) ergeben sich übereinstimmend bindende Orbitale mit überwiegenden Anteilen der O 2p-Atomorbitale, deren Ionisierungsenergien etwa 5-6 eV unter der Fermienergie des Pd liegen. In die Abb. 64 sind die Einelektronen-

energien eingetragen, die sich aus Modellrechnungen mit dem Andersonoperator (Lit. 26) bestimmen lassen. Sie stehen in guter Übereinstimmung mit der Lage der Zusatzstrukturen der gemessenen Photoelektronenspektren. Alle Niveaus sind aus den 2p-Orbitalen des Sauerstoffatoms abgeleitet. Für die unterschiedlichen Intensitäten bei Anregung mit 40,8 bzw. 21,2 eV sind mehrere Möglichkeiten denkbar. So z.B. Variation der Anregungswahrscheinlichkeit mit der Anregungsenergie oder auch der Einfluß der Endzustandsdichte, die bei Photonenenergien von 21,2 eV nicht zu vernachlässigen ist.

Die thermischen Desorptionsspektren weisen auf eine beträchtliche Volumenlöslichkeit von Sauerstoff in Palladium hin, wie sie schon verschiedentlich gefunden wurde (Lit. 61). In dem Temperaturbereich, in dem die Desorption von Sauerstoff aus dem Adsorptionszustand in die Gasphase erfolgt, tritt als Konkurrenzprozess, der in der gleichen Größenordnung liegt, die Absorption von Sauerstoff in Palladium auf. Das Reaktionsschema lautet:



Benutzt man das makroskopische Modell der Fick'schen Diffusionsgesetze mit dem Ansatz: $D = D_0 \exp(-E_D/RT)$, mit E_D als Aktivierungsenergie für die Diffusion, die von der gleichen Größenordnung ist, wie die Aktivierungsenergie für die Desorption, ergibt sich folgendes Bild:

(i) Absorption: Die Konzentration im Adsorptionszustand, d.h. der Bedeckungsgrad, ist eine eindeutige Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdruckes. Das Sauerstoffkonzentrationsprofil senkrecht zur Oberfläche als Lösung der Diffusionsgleichung ergibt sich zu einer Gaußfunktion (Lit. 62), deren Steilheit und Ausdehnung sowohl von

der Zeit, d.h. Expositionsdauer, als auch von der Temperatur abhängig ist. Bei Abkühlung der Probe wird diese Verteilung "eingefroren".

(ii) Desorption: Für die Desorption aus dem Absorptionszustand kann man annehmen, daß die Rate diffusionsbegrenzt ist, d.h. gleich dem Diffusionsstrom durch die Oberfläche. Für eine lineare Aufheizkurve ergibt sich bereits bei Annahme einer konstanten Volumenkonzentration ein Maximum des Diffusionsstroms (Lit. 62), dessen Temperatur von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig ist. Liegt eine Gaußverteilung als Konzentrationsprofil vor, ist das Maximum des Diffusionsstroms zu niedrigerer Temperatur verschoben. Diese Verschiebung ist von dem Konzentrationsgradienten senkrecht zur Oberfläche abhängig, d.h. von der Vorbehandlung der Probe.

Mit diesen qualitativen Überlegungen ergeben sich nun folgende Erklärungen für die Desorptionsspektren:

Bei einer frisch gereinigten Probe ist die Sauerstoffkonzentration im Volumen ungefähr Null, so daß aufgrund des Konzentrationsgradienten zwischen Adsorptionsschicht und Volumen der Diffusionsstrom groß gegen die Desorptionsrate ist und somit kein Sauerstoff desorbiert. Durch weitere Adsorption wächst die Volumenkonzentration, der Diffusionsstrom nimmt ab, bis sich nach Aufbau einer hinreichend großen Volumenkonzentration ein stationärer Fall einstellt. Ist diese groß genug, so wird sich während des Aufheizens sogar die Richtung des Diffusionsstroms umkehren, da über die Temperatur die Oberflächenkonzentration, und damit Größe und Vorzeichen des Konzentrationsgradienten festgelegt ist.

Durch Erhöhung der Adsorptionstemperatur wird zusätzlich noch die Steilheit des Konzentrationsprofils und die Höhe der Anfangskonzentration festgelegt (Partialdruck des Sauerstoffs

bei Adsorption), so daß Oberflächen- und Volumenbeitrag im Desorptionsspektrum nicht unterscheidbar sind, wobei wegen der immer geringer werdenden Steilheit der Konzentrationsverteilung der letztere zu immer höherer Temperatur verschoben wird. Adsorbiert man bei hoher Temperatur (1000 K), so baut man unter der Oberfläche eine "Konzentrationsbarriere" auf und erreicht damit, daß der Diffusionsstrom aus dem Adsorptionszustand in das Volumen minimal wird, so daß die Flächen unter den Maxima der Desorptionsspektren als Maß für den Bedeckungsgrad benutzt werden können.

Für quantitative Aussagen wäre die genaue Kenntnis der Konzentrationsverteilung und des Diffusionskoeffizienten nötig, die man z.B. durch Sekundärionen-Massenspektrometrie erhalten könnte.

Bei der (2 x 2)-Struktur, die sich bei Einwirkung von Sauerstoff auf die Probe bei hoher Temperatur ausbildet, ist aufgrund ihrer thermischen Stabilität zu vermuten, daß es sich um einen Übergangszustand von der Adsorption zur chemischen Bindung, d.h. zum Palladiumoxid, handelt. PdO kristallisiert in einem tetragonalen raumzentrierten Gitter (Lit. 63), wobei jedes Sauerstoffatom vierfach koordiniert ist (Abb. 75.1). Es liegt nahe, für die stabile (2 x 2)-Struktur ebenfalls Tetraederplätze zu wählen. Nimmt man gleichzeitig an, daß die Sauerstoffatomabstände denen in PdO ähnlich sind, so läßt sich eine c(2 x 2)-Struktur konstruieren, bei denen diese mit den Abständen der [001] - Richtung in PdO fast übereinstimmen (Abb. 75.2a). Die Abweichung beträgt etwa 3%.

Eine weitergehende Oxidation war bei den möglichen Sauerstoffpartialdrücken nicht durchzuführen. Um zu verstehen, daß dies über einen NO-Partialdruck der gleichen Größenordnung gelingt, kann man thermodynamisch mit dem Begriff

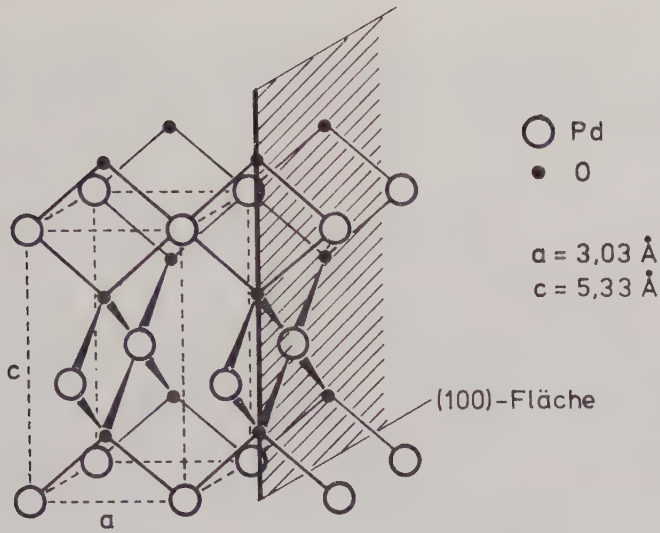
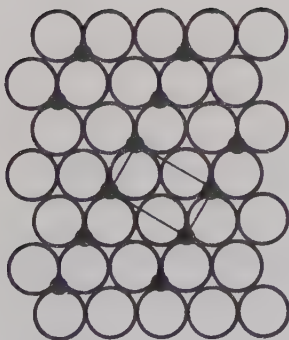
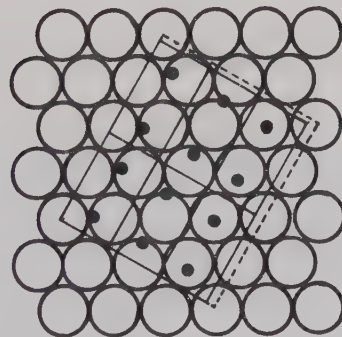


Abb.75.1 Struktur von PdO



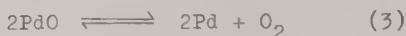
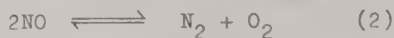
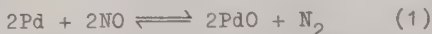
a) (2×1)



b) PdO(100) auf Pd(111)

Abb.75.2

des virtuellen Drucks argumentieren, wie er bei der Nitrierung von Eisen durch Ammoniak verwendet wird (Lit. 64). Hierzu betrachtet man das Gleichgewicht für folgende drei Reaktionen:



mit den Gleichgewichtskonstanten K_1 , K_2 und K_3 und der Probertemperatur als Reaktionstemperatur. Die Gleichgewichtseinstellung der Reaktion 2 ist in der Gasphase langsam gegen die der anderen Reaktionen. Es gilt:

$$K_1 = \frac{p_{\text{N}_2}}{p_{\text{NO}}^2}$$

$$K_2 = \frac{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}}^2}$$

$$K_3 = p_{\text{O}_2}$$

Damit folgt:

$$K_3 = p_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}}^2} \cdot \frac{p_{\text{NO}}^2}{p_{\text{N}_2}} = \frac{K_2}{K_1}$$

K_1 ergibt sich aus der Zusammensetzung der Gasphase, in diesem Fall $p_{\text{N}_2} = 3 \cdot 10^{-6}$ Torr und $p_{\text{NO}} = 7 \cdot 10^{-6}$ Torr:

$$K_1 = 6,1 \cdot 10^4 \text{ Torr}^{-1}$$

K_2 läßt sich aus Tabellen entnehmen und hat bei 1100 K den Wert (Lit. 65):

$$K_2 = 2,8 \cdot 10^7$$

Somit:

$$K_3 = 460 \text{ Torr}$$

Dieser Druck ist natürlich nach Voraussetzung der Dissoziationsdruck von Palladiumoxid - bei 1100 K etwa eine Atmosphäre (Lit. 66) -, so daß die Oxidation durch NO verständlich wird.

Aus dem hohen Untergrund und der Ausbildung von Ringen im LEED-Bild ist zu entnehmen, daß die Oxidation nicht epitaktisch erfolgt. Es bilden sich wahrscheinlich Mikrokristallite von PdO aus, die statistisch angeordnet sind. Gleichzeitig ist die (2 x 2)-Struktur ebenfalls noch vorhanden, d.h. die Oxidation ist nicht vollständig. Die diffusen Reflexe und Ringe lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß die (100)-Flächen des PdO (Abb. 75.1) zu der Pd(111)-Fläche parallel stehen, so daß die c-Achse von PdO, die etwa den doppelten Abstand der Elementarlänge von Pd hat, Ringe im Abstand $n \cdot 1/2$ vom (0,0)-Reflex ausbildet. Aus den diffusen Reflexen auf (1/2, 1/2) und (1, 1/2) wird deutlich, daß aber noch Vorzugsrichtungen für das Aufwachsen der Oxidschicht existieren. Eine mögliche Lage ist in Abb. 75.2b dargestellt, wo man sieht, daß die Periodizität nur ungefähr zu erreichen ist. Erstaunlich ist, daß die Oxidstruktur auch bei höheren Temperaturen und einem Restgasdruck kleiner 10^{-10} Torr stabil ist, im Widerspruch zu den Hochdruckmessungen, wo sich eine Dissoziationstemperatur von etwa 1100 K bei einem Sauerstoffdruck von einer Atmosphäre ergibt (Lit. 66).

Die hier gefundenen Resultate finden übrigens eine weitgehende Entsprechung in Untersuchungen, die an Pt(110) durchgeführt wurden (Lit. 67). Auch dort ergibt sich bei höheren Temperaturen eine Oxidation mit Bildung eines stabilen Übergangszustandes, wobei auf Pt(110) ein epitaktisches Aufwachsen beobachtet wird.

Die völlige Veränderung der elektronischen Struktur bei der

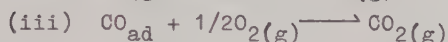
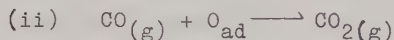
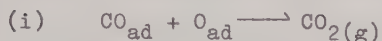
Oxidation zeigt sich in den Photoelektronenspektren. PdO ist ein p-Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,5 eV (Lit. 68), so daß die Zusatzstrukturen wahrscheinlich den p-Elektronen des Sauerstoffs zuzuordnen sind in Analogie zu den UPS-Spektren von NiO (Lit. 30), da für PdO noch keine Modellrechnungen existieren. Es ist zu erkennen, daß die Oxidation über Keimbildung abläuft, da sich die Emissionsmaxima nur vergrößern und ihre Energie bzgl. Fermi-niveau unverändert bleibt. Auch im Endzustand ist noch metallisches Palladium vorhanden, da die d-Band-Emission nur abnimmt, ohne völlig unterdrückt zu werden. Die UPS-Spektren sind also konsistent mit den LEED-Untersuchungen.

Es ist zu vermuten, daß im Volumen gelöster Sauerstoff - nur so lassen sich die Photoelektronenspektren der Probe nach Argonionenbeschuß interpretieren - noch Strukturen aufweist, die weder mit adsorbiertem Sauerstoff noch mit dem Oxid übereinstimmen. Die Elektronen der Niveaus dieses Bindungszustandes haben höhere Bindungsenergien, was darauf hinweist, daß eine festere Bindung der Sauerstoffatome vorliegt. Mit der Photoelektronenspektroskopie sind die drei Zustände Chemisorption, Lösung und Oxid demnach klar zu unterscheiden.

4.4 Die Oxidation von Kohlenmonoxid

4.4.1 Darstellung bereits bekannter Ergebnisse

Für die katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid sind unter der Voraussetzung der dissoziativen Adsorption von Sauerstoff und molekularer CO-Adsorption, die sich bei der Untersuchung der reinen Komponenten ergeben haben, drei Reaktionsmechanismen möglich:



Hier ist als dritte Voraussetzung $\theta_{\text{CO}_2} \approx 0$ enthalten, die durch Literaturangaben (Lit. 69a) und die Tatsache, daß bei den hier durchgeführten Messungen keine Anzeichen für adsorbiertes CO_2 gefunden wurde, gerechtfertigt erscheint.

Die Reaktion (i), bei der beide Komponenten in adsorbierter Form vorliegen, wird als LH(Langmuir-Hinshelwood)-Reaktion bezeichnet. Die Reaktionen (ii) und (iii), bei denen die Reaktion unmittelbar aus der Gasphase erfolgt, heißen ER(Eley-Rideal)-Reaktionen.

Aus bereits vorhandenen Literaturdaten (Lit. 21,69,70,61b), die bei Temperaturen größer 300 K gewonnen wurden, ergibt sich folgendes Bild über die CO-Oxidation an polykristallinem und einkristallinem Palladium:

Nur die Reaktionsmechanismen (i) und (ii) liefern einen nachweisbaren Beitrag zur CO_2 -Bildung, (iii) ist vernachlässigbar. Weiter zeigt sich, daß chemisorbiertes CO eine Sauerstoffadsorption verhindert, so daß merkliche Reaktionsumsätze in stationären CO/O_2 -Gasgemischen erst bei Temperaturen gefunden werden, bei denen der CO-Bedeckungsgrad deutlich reduziert ist. Die ER-Reaktion besitzt eine sehr geringe Aktivierungsenergie, die der LH-Reaktion beträgt

etwa 10 kcal/Mol. Hieraus folgt in Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Untersuchungen, daß auf einer mit Sauerstoff vorbelegten Fläche bei CO-Zugabe bereits bei 300 K eine CO₂-Bildung über die ER-Reaktion möglich ist, wobei nach Abschluß der Reaktion eine mit CO belegte Fläche vorliegt. Im umgekehrten Fall läuft erst ab etwa 450 K die Reaktion (1) ab. Bei stationärem Umsatz liegt der CO₂-Bildung überwiegend der ER-Mechanismus zugrunde.

In dieser Arbeit sollte durch Messungen bis 200 K die Koadsorptionsphase von Kohlenmonoxid und Sauerstoff untersucht und, wenn möglich, die Aktivierungsenergie für die Eley-Rideal-Reaktion bestimmt werden.

4.4.2 Thermische Desorption und kinetische Messungen

Für diese Messungen wurde der CO₂-Partialdruck, der ein direktes Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit darstellt, während des Aufheizens der Probe beobachtet. Hierbei ergab sich bei Adsorption von O₂ auf eine teilweise mit CO bedeckte Fläche erwartungsgemäß ein völlig unterschiedliches Verhalten zu dem bei Koadsorption von CO auf präadsorbierten Sauerstoff.

In Abb. 81.1 sind die Spektren dargestellt, die sich bei Sauerstoffadsorption auf eine CO-Chemisorptionsschicht mit unterschiedlichem Bedeckungsgrad ergeben. Auch eine Vergrößerung der Sauerstoffdosis verursachte keine Veränderung der Kurven, d.h. die Spektren entsprechen jeweils der maximal möglichen Sauerstoffbelegung. Es ist zu erkennen, daß sich bei Änderung der relativen Anteile von CO und O in der Koadsorptionschicht die Temperatur der maximalen Reaktionsrate nicht verschiebt und bei ca. 420 K liegt. Der Unterschied in den Mengen des gebildeten CO₂ läßt sich darauf zurückführen, daß der Reaktionsumsatz jeweils durch die in geringerer Konzentration vorliegenden Komponente begrenzt

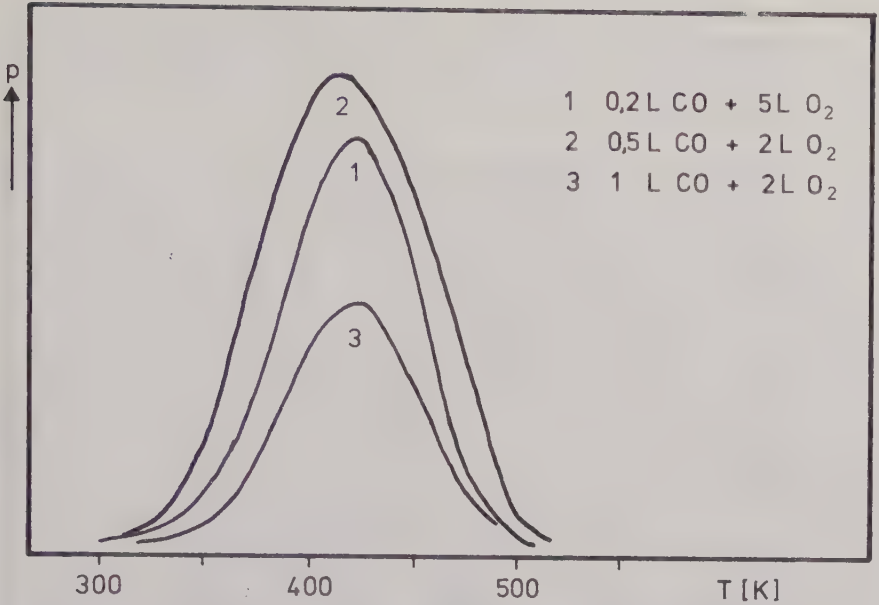
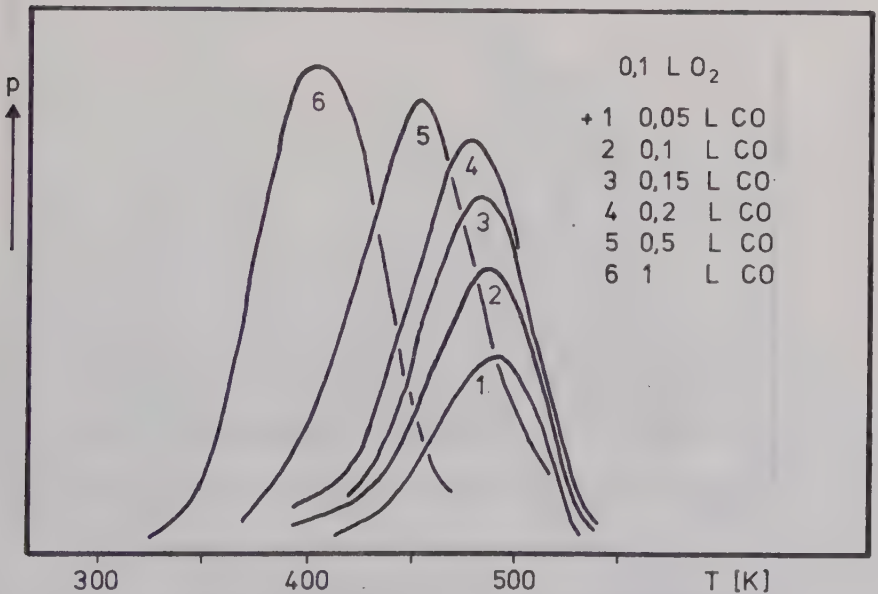


Abb. 81.1 CO₂ Desorptionsspektren nach CO Vorbelegung



CO₂ Desorptionsspektren nach O₂ Vorbelegung

Abb. 81.2

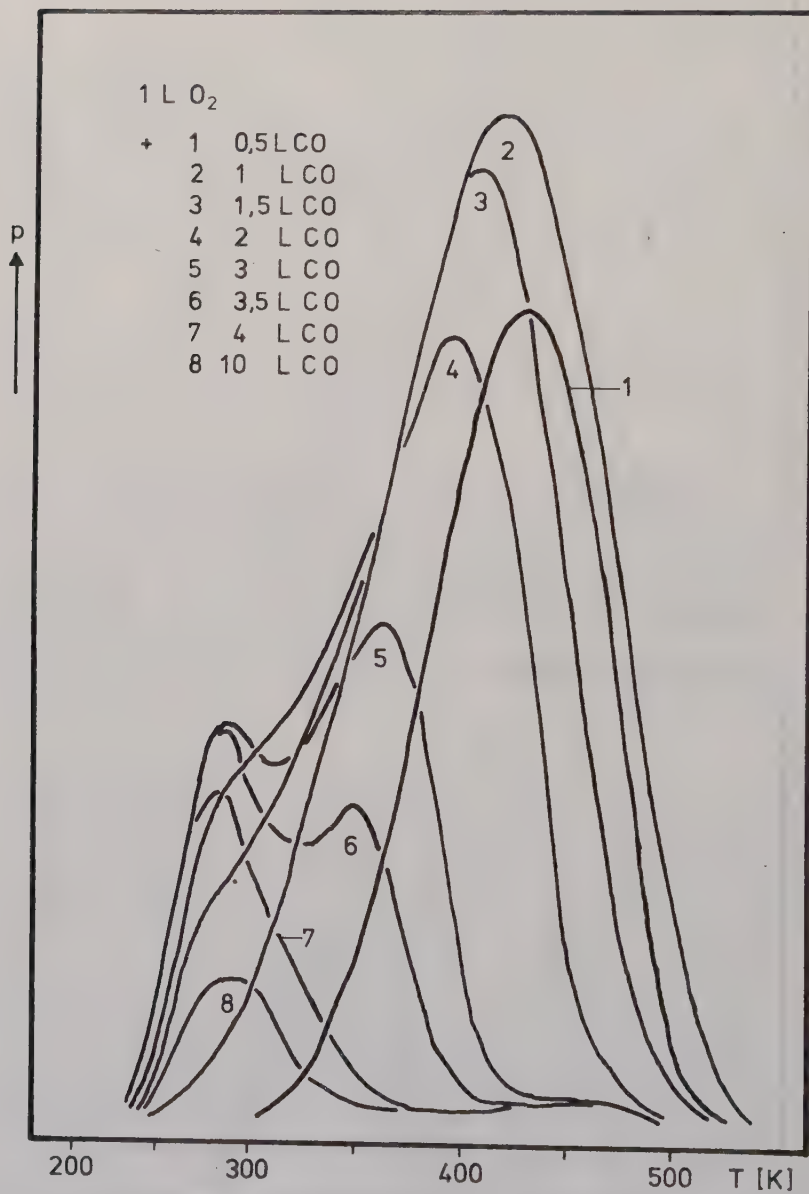
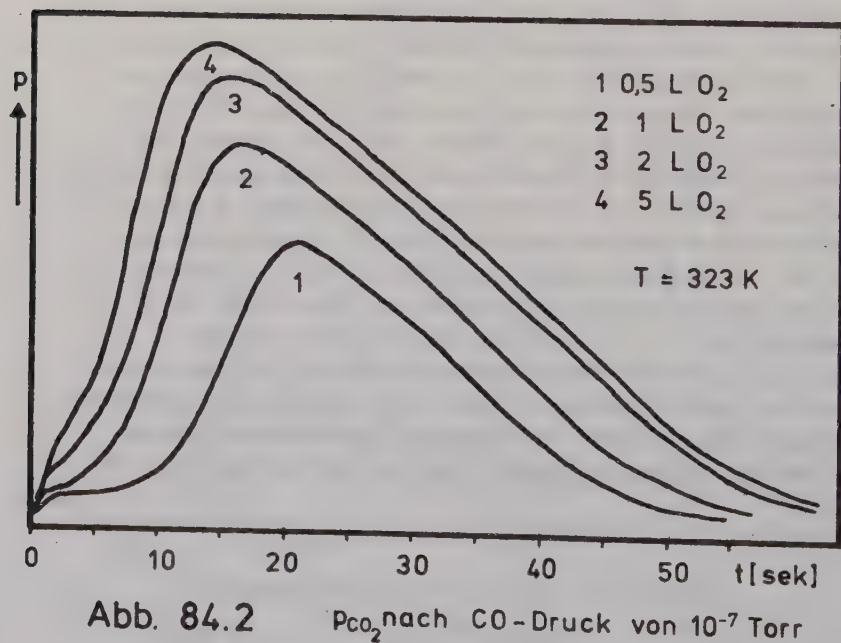
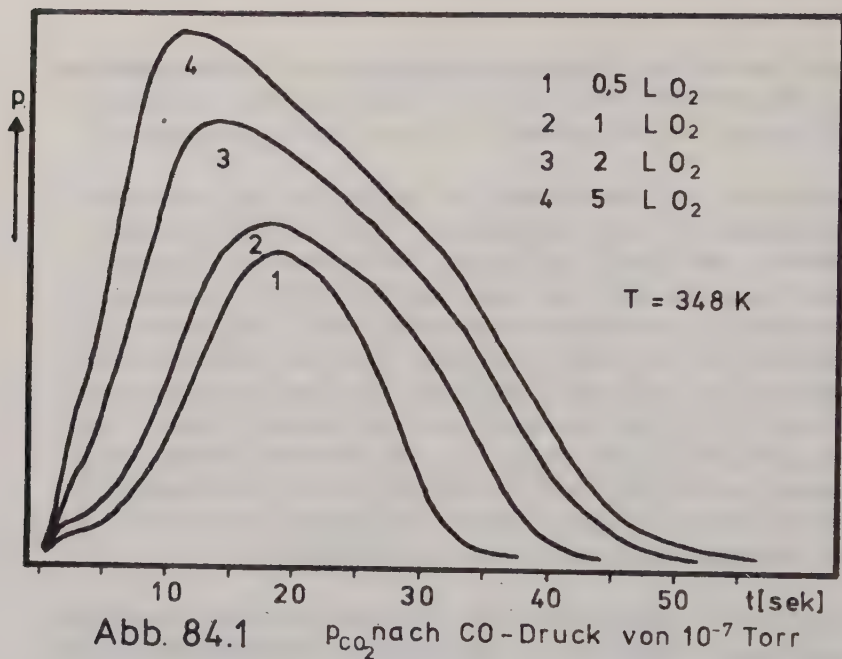


Abb. 82

wird. Bei dieser Adsorptionsreihenfolge läuft keine Reaktion bei Temperaturen unter 300 K ab, daher ist die inhibierende Wirkung von CO, die an Kurve 3 deutlich wird, verständlich.

In den Abb. 81.2 und 82 sind die Ergebnisse nach Sauerstoffvorbelegung zu sehen. Die Kurven 1-4 der Abb. 81.2 lassen erkennen, daß einmal bei kleiner CO-Zugabe die gebildete Menge durch die Zahl der adsorbierten CO-Moleküle begrenzt wird und mit wachsender CO-Belegung steigt. Zum anderen bleibt in diesem Bereich die Temperatur der maximalen Reaktionsrate bei etwa 480 K konstant, also deutlich höher als in Abb. 81.1. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei geringen Konzentrationen die Oberflächendiffusion eine wesentliche Rolle spielt, d.h. sich die Aktivierungsenergie für die Reaktion um einen Anteil vergrößert, der durch die Aktivierungsenergie der Diffusion bestimmt wird.

Wird nun die CO-Konzentration bei gleichbleibender Sauerstoffvorbelegung vergrößert, so erfolgt eine deutliche Temperaturverschiebung des Reaktionsmaximums unter den Wert der Abb. 81.1. Dieser Trend wird in Abb. 82 noch deutlicher. Die Verschiebung setzt sich bis etwa 350 K fort, gleichzeitig aber entsteht ein weiteres Maximum unter 300 K bei ständiger Verringerung der Fläche unter den Kurven, d.h. parallel zu dem Adsorptionsvorgang läuft die Reaktion bereits teilweise ab. Es ist nun wichtig festzustellen, daß die Temperatur des zweiten Maximums von der Probertemperatur, bei der die Untersuchungen durchgeführt wurden, abhängt. In Abb. 82 betrug die Kristalltemperatur etwa 240 K. Für Messungen bei 200 K lag dieses Maximum bei etwa 240 K, wobei unmittelbar mit der Temperaturerhöhung ein starker Anstieg der Reaktionsrate erfolgte. Dies läßt darauf schließen, daß durch eine weitere Verringerung der Probertemperatur das Maximum zu noch tieferen Temperaturen verschoben worden wäre.



Um nun die Rate der Parallelreaktion während der zusätzlichen Adsorption von CO, die für die Verkleinerung von $\int p dt$ mit wachsender CO-Belegung verantwortlich ist, zu verfolgen, wurde bei mehreren Probertemperaturen der Kristall mit unterschiedlichen Mengen von Sauerstoff vorbelegt und dann ein konstanter CO-Partialdruck eingestellt. Gleichzeitig mit der CO-Zugabe wurde der CO_2 -Partialdruck $r(\text{CO}_2)$ als Funktion der Zeit verfolgt. Die Zeitdauer bis der CO-Druck konstant war betrug, bedingt durch den Einstellvorgang, etwa 1-2 Sekunden. Ergebnisse dieser Messungen sind in den Abb. 84.1 und 84.2 dargestellt.

Die wesentlichste Aussage dieser Messungen liegt im Auftreten einer Induktionsperiode bis zum deutlichen Einsetzen der Reaktion. Die Relaxationszeit t_m bis zum Reaktionsmaximum vergrößerte sich mit abnehmender Probertemperatur und Verringerung der Sauerstoffvorbelegung, ebenso die maximale Reaktionsrate $r(\text{CO}_2)_m$. Es ergab sich jedoch kein funktionaler Zusammenhang zwischen diesen Größen. Auffallend ist der Unterschied in dem zeitlichen Verlauf der Reaktionsraten $r(\text{CO}_2)$ bei 348 und 323 K bzw. noch tieferer Kristalltemperatur, die mit denen der Abb. 84.2 vergleichbar sind. Die Variation des CO-Partialdruckes bei konstanter Sauerstoffvorbelegung und einer Probertemperatur von 323 K zeigte, daß das Produkt aus Relaxationszeit t_m und CO-Partialdruck konstant war - $t_m \cdot p_{\text{CO}} = \text{const.}$ -, während sich die maximale Reaktionsrate als proportional zum CO-Partialdruck ergab: $r(\text{CO}_2) \propto p_{\text{CO}}$.

Wurde im Verlauf dieser Messungen der CO-Partialdruck plötzlich reduziert, so sank die Reaktionsrate $r(\text{CO}_2)$ stark ab, wobei diese Zeitkonstante aber deutlich größer war als die der CO-Abpumpkurve.

4.4.3 LEED-Untersuchungen

Wurde bei 200 K auf eine mit 2-3 L Sauerstoff vorbelegte Fläche - diffuse (2×2) -Struktur - CO adsorbiert, so trat zunächst eine Verringerung der Zusatzreflexdurchmesser auf, d.h. es bildete sich eine scharfe (2×2) -Struktur aus. Bei etwa 0,6 L CO zeigten sich scharfe Reflexe einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur gemeinsam mit den (2×2) -Reflexen (Abb. 87a). Gleichzeitig verloren diese an Intensität bis bei etwa 1,3 L CO nur noch eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur vorhanden war (Abb. 87b). Nach Adsorption von etwa 2,5 L CO war das LEED-Bild der Abb. 87c zu erkennen, in dem in einer Richtung verbreiterte Reflexe einer (2×1) -Struktur vorhanden sind, überlagert mit einer aufgespaltenen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, die für einen CO-Bedeckungsgrad zwischen 0,33 und 0,5 charakteristisch ist. Bei weiterer CO-Zugabe entstand schließlich die CO-Struktur, die $\theta = 0,63$ entspricht. Die gleiche Folge von LEED-Strukturen zeigte sich auch bei Vorbelegung mit 10 L O_2 , also dem maximalen Sauerstoffbedeckungsgrad.

Eine Erhöhung der Proben temperatur auf 260 K verhinderte die Ausbildung der (2×1) -Struktur. Stattdessen erfolgte ein Übergang von der scharfen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - zu der diffusen aufgespaltenen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Weitere Erhöhung der Kristalltemperatur zeigte, daß bei 300 K die entstehenden LEED-Strukturen vom CO-Partialdruck abhingen. Es ergab sich folgendes Bild:

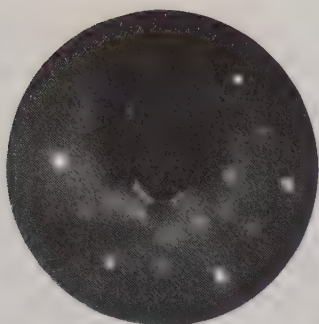
(Vorbelegung: 10 L O_2 , LEED-Bild: scharfe (2×2) -Struktur)

(i) $p_{CO} = 10^{-7}$ Torr

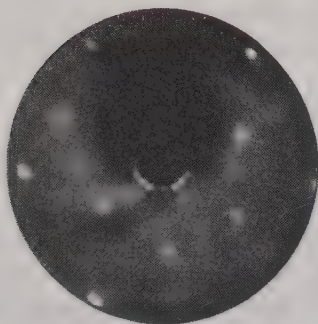
Nach 0,6 L CO: Überlagerung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - und der (2×2) -Struktur

Nach 1,2 L CO: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur

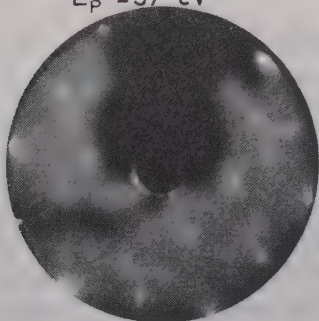
Weitere CO-Adsorption - 2,3 L - führt zu einer Überlagerung von scharfen und diffusen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Reflexen, wobei mit Erhöhung der CO-Dosis die Intensität der scharfen Reflexe bis zum Verschwinden abnimmt und die diffusen Reflexe



a) Überlagerung: (2×2) - + $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur
 $E_p = 65 \text{ eV}$



b) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur
 $E_p = 37 \text{ eV}$



c) (2×1) -Struktur + CO - Domänen
 $E_p = 40 \text{ eV}$

Abb. 87

aufspalten. Wird nach 1,2 L der CO-Partialdruck reduziert, tritt die (2 x 2)-Struktur nach kurzer Zeit wieder auf.

(ii) $p_{\text{CO}} = 2 \cdot 10^{-8}$ Torr

Nach 0,6 L CO: Überlagerung von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ - und (2 x 2)-Str. Erhöhung der CO-Dosis führt zu einer Intensitätsabnahme beider Strukturen bei gleichzeitigem Entstehen einer diffusen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Struktur, deren Reflexe aufspalten. Es erfolgt ebenfalls die Wiederausbildung der reinen (2 x 2)-Struktur bei Reduktion des CO-Partialdruckes, wobei die diffuse $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Struktur unverändert bleibt.

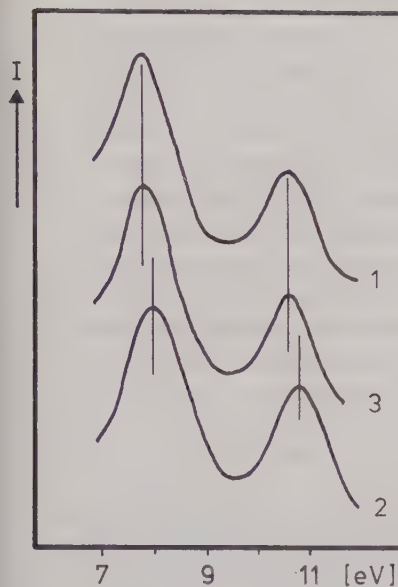
(iii) $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ Torr

Es bilden sich nach etwa 1,3 L CO diffuse $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Reflexe bei paralleler Abschwächung der (2 x 2)-Struktur, bis nur noch die aufgespaltenen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Reflexe vorhanden sind.

Die Druckabhängigkeit der LEED-Bilder konnte wegen der starken Variation der Drucke, die zu einer bestimmten Struktur führten, mit der Temperatur nur in einem kleinen Temperaturintervall beobachtet werden. Bei drei Proben-temperaturen wurde der Partialdruck von Kohlenmonoxid bestimmt, bei dem gerade noch keine Ausbildung der Überlagerung von (2 x 2)- und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Struktur stattfand und in Abb.92a in der Form $\ln p_{\text{CO}}$ gegen $1/T$ aufgetragen.

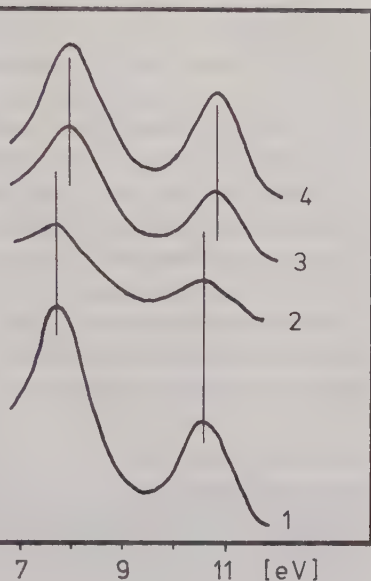
4.4.4 Photoelektronen-Spektroskopie

In den Photoelektronenspektren ergab sich qualitativ bei der Koadsorption eine Überlagerung der charakteristischen Strukturen von CO und O, wobei allerdings der adsorbierte Sauerstoff wegen der geringeren Intensität nicht so deutlich ausgeprägt war. Bei 200 K zeigte sich aber eine energetische Verschiebung der CO-Strukturen durch die Koadsorption, die in Abb.89.1 dargestellt ist. Es ist dort nur der Bereich, in dem die CO-Zusatzemissionen liegen, abgebildet, und man erkennt, daß beide CO-Strukturen gegenüber einer



- 1 2 L CO
 2 10 L O₂ + 10 L CO
 3 10 L O₂ + 10 L CO +
 Erhitzen auf 270 K

Abb. 89.1



- 1 2 L CO
 2 2 L O₂ + 1 L CO
 3 2 L O₂ + 2 L CO
 4 2 L O₂ + 3 L CO

Abb. 89.2

reinen CO-Adsorptionsschicht um 200 meV zu höherer Bindungsenergie verschoben sind. Weiter zeigt Kurve 3 der Abb. 89.1, die nach Erhitzen der Probe auf 270 K aufgenommen wurde, daß diese Verschiebung durch Abreaktion von Sauerstoff rückgängig gemacht werden kann. Aus Abb. 89.2 wird deutlich, daß bei teilweiser Belegung mit Sauerstoff die Zusatzpeaks des anfänglich adsorbierten CO bei gleicher Energie liegen wie bei ausschließlicher CO-Adsorption. Erst bei höherer CO-Belegung wird die Verschiebung erkennbar.

Eine gleichzeitige Beobachtung der Austrittsarbeitsänderung

an der niederenergetischen Flanke des HeI-Spektrums ergab, daß zunächst nach der Austrittsarbeitserhöhung durch Adsorption von 2 L Sauerstoff (Lit. 22) bei Koadsorption von 2 L CO die Austrittsarbeit weiter ansteigt, wie es auch bei reiner CO-Adsorption der Fall ist (Lit. 22), dann aber, bei höherer CO-Belegung, geringfügig (40 meV) wieder zurückgeht und auch bei weiterer CO-Zugabe konstant bleibt. Ein kurzzeitiges Erhitzen der Probe auf 270 K führt dann, ohne zusätzliche CO-Adsorption, zu einer weiteren Erhöhung der Austrittsarbeit. Diese Messungen wurden nicht systematisch fortgeführt, da es hier nur auf den qualitativen Effekt ankam und eine Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung mithilfe der Photoelektronenspektren mit einem relativ großen Fehler behaftet ist.

4.4.5 Diskussion

a) Kristalltemperatur größer 300 K

Die LEED-Beobachtungen ergeben bei Koadsorption von CO auf präadsorbierten Sauerstoff folgendes Bild:

Eine unvollständig ausgebildete (2×2) -Sauerstoffstruktur wird durch Zugabe deutlich verbessert. In weiterer Folge entsteht eine Überlagerung von (2×2) - und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Reflexen und schließlich eine reine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei einer CO-Dosis, die wesentlich kleiner ist, als die für diese Struktur erforderliche Exposition bei reiner Oberfläche. Parallel hierzu entstehen bei unvollständig mit Sauerstoff vorbelegter Fläche bei größerem CO-Angebot diffuse $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Reflexe, die aufspalten, während die der scharfen Struktur nur durch Intensitätsabnahme verschwinden.

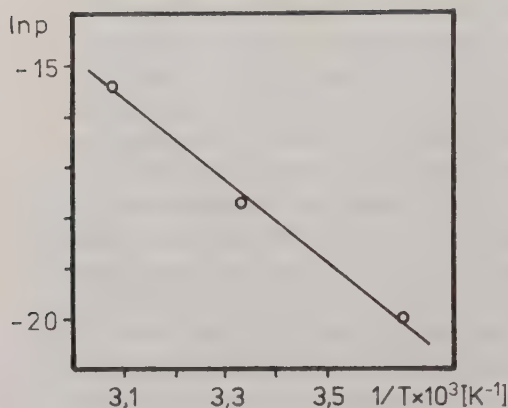
Faßt man dies zusammen, so liegt folgende Deutung nahe: Auf der Kristalloberfläche liegen CO und O in getrennten Domänen vor, wobei zunächst die noch freien Oberflächenplätze mit CO besetzt werden. Gleichzeitig erhöht sich der lokale Bedeckungsgrad in den Sauerstoffdomänen von

$\theta = 0,25 - (2 \times 2)$ -Struktur - auf $\theta = 0,33 - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur - und im Übergangsbereich existieren Domänen beider Strukturen. Die CO-Domänen, deren Größe zunächst von der vorgegebenen Sauerstoffkonzentration abhängt, machen sich als diffuse $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Reflexe bemerkbar. Parallel hierzu erfolgt, wie aus den thermischen Desorptionsspektren durch Verschiebung der Temperatur der maximalen Reaktionsrate deutlich wird, eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie für die CO_2 -Bildungsreaktion. Daraus ist zu schließen, daß während der Ausbildung der Domänen bei Kristalltemperaturen über 300 K bereits teilweise Abreaktion des adsorbier-ten Sauerstoffs erfolgt. Das Reaktionsmaximum bei 350 K (Abb. 82) entspricht somit einem Zustand der Adsorptionsphase mit dem lokalen Sauerstoffbedeckungsgrad $\theta_O = 0,33$.

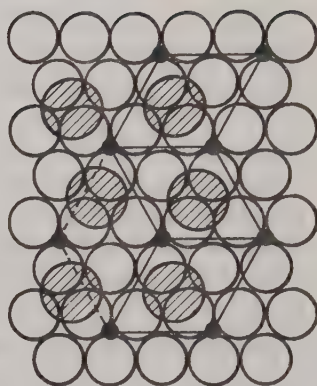
Aus den LEED-Ergebnissen wird ebenfalls deutlich, daß bei diesen Temperaturen der Zustand, in dem sich die Koadsorptionsphase befindet, unmittelbar vom CO-Partialdruck abhängt, d.h. von der Auftreffrate der CO-Moleküle. Es ist möglich, einen Nichtgleichgewichtszustand zu erzeugen, der in dem lokal erhöhten Sauerstoffbedeckungsgrad besteht. Dies ergibt sich aus dem Wiederentstehen der (2×2) -Sauerstoffstruktur nach Reduzierung des CO-Partialdruckes. Es findet eine "Relaxation" der Adsorptionsschicht über die Reaktion statt.

Durch diese Vorstellung wird auch das Auftreten der Induktionsperiode der Abb. 84.1 und 84.2 erklärt. Sie entspricht dem Aufbau von θ_{CO} bei gleichzeitiger "Komprimierung" der Sauerstoffdomänen, worauf die Reaktion stark einsetzt. Hieraus ergibt sich ebenfalls die Abhängigkeit der Lage des Reaktionsmaximums von der CO-Dosis, d.h. die Konstanz des Produkts aus der Dauer der Induktionsperiode und dem CO-Partialdruck bei gleicher O_2 -Vorbelegung.

Die Abhängigkeit der maximalen Reaktionsrate vom CO-Partial-



a) Arrhenius-Auftragung



b) (2x1)-Struktur

Abb. 92

druck ist gleichfalls in diesem Bild verständlich, da, wie sich aus den LEED-Beobachtungen ergibt, die Auslenkung der Adsorptionsphase aus dem Gleichgewicht, welches durch die Kristalltemperatur definiert wird, von der CO-Auftreffrate abhängig ist. Allerdings ist der einfache Zusammenhang der Proportionalität erstaunlich.

Der zur Erzeugung einer bestimmten LEED-Struktur erforderliche CO-Partialdruck kann, zumindest bei Beginn der Reaktion, als direktes Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit angesehen werden. Bei Variation der Kristalltemperatur repräsentiert die Änderung des CO-Partialdruckes, die nötig ist, um wieder die gleiche LEED-Struktur zu erzeugen, die Temperaturabhängigkeit der CO-Oxidationsreaktion, damit ist eine Arrhenius-Auftragung $\ln p$ gegen $1/T$ sinnvoll. Diese ist in Abb.92a gezeichnet für die weiter oben beschriebenen Bedingungen. Es ergibt sich für die Reaktion bei Vorliegen einer (2 x 2)-Struktur eine Aktivierungsenergie von 16 kcal/Mol,

ein Wert, der aufgrund der wenigen Meßpunkte nur eine Abschätzung darstellen kann. Er sollte aber mit dem der Aktivierungsenergie einer LH-Reaktion, wie er bei höheren Temperaturen ermittelt wurde, vergleichbar sein.

Es existieren zwei Messungen, für polykristallines Material (Lit. 71) und für Pd(111) (Lit. 69b), bei denen Werte zwischen 5 und 8 kcal/Mol gefunden wurden. In beiden Fällen wurde nach Einstellung eines Gleichgewichts in einem CO/O_2 -Gasgemisch der CO-Partialdruck reduziert und das hierdurch entstehende Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit zur Bestimmung der Aktivierungsenergie benutzt, wobei eine LH-Reaktion zugrundegelegt wurde. Aus der beträchtlichen Differenz der Aktivierungsenergien, die sich bei Ausnutzung der LEED-Struktur und der Auswertung der Störung des Reaktionsgleichgewichts ergeben, muß auf einen unterschiedlichen Reaktionsmechanismus geschlossen werden. An Platin zeigt sich im übrigen ein entsprechender Mangel an Übereinstimmung zwischen Auswertungen analog der für Pd(111) (Lit. 74) und Messungen mit der Molekularstrahltechnik (Lit. 72) und thermischer Desorption (Lit. 73).

b) Kristalltemperatur kleiner 300 K

Beträgt die Probentemperatur weniger als 300 K, so zeigt sich die Ausbildung einer weiteren Koadsorptionsphase mit noch weiter verringerter Aktivierungsenergie für die CO_2 -Bildung, wie aus den thermischen Desorptionsspektren hervorgeht. Die Reduktion der Aktivierungsenergie scheint nur durch die minimal erreichbare Probentemperatur begrenzt zu sein, auch bei 200 K findet die Reaktion statt, wenn auch mit kleinerer Reaktionsgeschwindigkeit.

Das LEED-Bild entspricht einer (2×1) -Struktur, worauf die Ausbildung von Vorzugsrichtungen der $(1/2, 1/2)$ -Reflexe hinweisen. Die Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie deuten darauf hin, daß es sich hier um eine echte

Koadsorptionsstruktur handelt, d.h. in jeder Elementarzelle sind beide Teilchensorten vorhanden. Die gleiche Struktur wurde bei Koadsorption auf Ni(111) gefunden (Lit. 30), wo der Übergang von der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sauerstoffstruktur zu einer (2×1) -Struktur durch ein Strukturmodell erklärt werden konnte, wie es in Abb. 92b gezeichnet ist, welches durch die Annahme von Brückenplätzen für die CO-Moleküle, wobei die Sauerstoffatome in Form von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Elementarzellen angeordnet bleiben, das Auftreten von Vorzugsrichtungen plausibel macht. Es liegt nahe, das gleiche Strukturmodell auch für Pd(111) zu verwenden.

Eine weitere Übereinstimmung liegt in der energetischen Verschiebung der CO-Photoemissionsstrukturen und in der Erniedrigung der Austrittsarbeitsänderung bei Koadsorption. Während sich aber auf Ni(111) nur das 4 σ -Niveau verschiebt, ergibt sich auf Pd(111) eine Differenz aller drei Niveaus um 200 meV. Eine Deutung des Effekts über die qualitative Feststellung hinaus ist schwierig, doch weist der gleichzeitige Einfluß auf die Austrittsarbeitsänderung darauf hin, daß durch die Koadsorption eine Veränderung der Dipolschicht an der Kristalloberfläche, abweichend von einer einfachen Überlagerung der Dipolmomente der einzelnen adsorbierten Spezies, induziert wird, so daß hierdurch eine Verschiebung der Bindungsenergie denkbar wäre.

Eindeutig läßt sich aber aus den Photoelektronenspektren schließen, daß CO und O als getrennte Teilchen vorliegen, d.h. es bildet sich kein CO/O-Komplex im Sinn einer chemischen Bindung aus. Die anfangs unverschobenen CO-Strukturen bei unvollständiger Sauerstoffvorbelegung unterstützen die eingangs beschriebene Vorstellung, daß sich zunächst getrennte CO- und O-Domänen ausbilden und die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur der Anordnung in einer reinen Sauerstoffadsorptionsinsel entspricht.

Die Temperaturkonstanz der maximalen Reaktionsrate bei umgekehrter Adsorptionsreihenfolge ist damit erklärbar, daß sich auf den freien Adsorptionsplätzen Sauerstoffinseln aufbauen, deren lokaler Bedeckungsgrad, wie bei ausschließlicher O_2 -Adsorption aus der Gasphase, maximal $\theta = 0,25$ beträgt und sich somit eine konstante Aktivierungsenergie für die Reaktion ergibt. Unabhängig hiervon ist die inhibierende Wirkung der CO-Vorbelegung auf die Sauerstoffadsorption zu betrachten, die für die Messungen im stationären Fall entscheidend ist.

c) Reaktionsmechanismus

Nach den hier entwickelten Modellvorstellungen läuft also die CO-Oxidation auch bei 200 K in erster Linie über einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ab. Man könnte natürlich versuchen, das Auftreten einer Induktionsperiode für eine Eley-Rideal-Reaktion damit zu erklären, daß deren Aktivierungsenergie durch die "Kompression" von Sauerstoff reduziert wird, d.h. hierdurch das Maximum der Reaktionsrate zu deuten. Dies würde auch ein Absinken der Reaktionsrate erklären, die bei Reduktion des CO-Partialdruckes beobachtet wurde. Dagegen spricht aber einmal, daß dieses Absinken mit einer wesentlich größeren Zeitkonstanten erfolgt als der Rückgang des CO-Druckes. Bei einer ER-Reaktion wäre die Rate proportional der CO-Auftreffrate, die Zeitkonstanten müßten ähnlich sein. Zum anderen ergibt eine Auswertung der Kurven, die in Abb.84.1 und 84.2 dargestellt sind, daß bei 323 K der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit linear in der Zeit ist, und bei tieferen Temperaturen zeigt sich eine Abhängigkeit von höheren Potenzen der Zeit, während eine exponentielle Abhängigkeit, wie sie für eine ER-Reaktion - Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Sauerstoffbedeckungsgrad - notwendig wäre, nicht gefunden wurde. Die lineare Abhängigkeit läßt sich, wie May (Lit. 75) gezeigt hat, gut durch die Annahme erklären, daß die

LH-Reaktion als Randreaktion abläuft. Bei den tieferen Temperaturen bewirkt das Entstehen der Mischstruktur eine Komplizierung der funktionalen Abhängigkeit.

Der in den Abb. 84.1 und 84.2 als Stufe erkennbare Anstieg des CO_2 -Partialdruckes, der unmittelbar der Erhöhung des CO-Druckes folgt, läßt sich allerdings als ER-Reaktion interpretieren, was auf diese als zweiten Reaktionsweg deutet. Um hierzu genauere Aussagen machen zu können, muß aber der Partialdruckanstieg des CO in einer wesentlich kürzeren Zeit erfolgen, als es bei diesen Messungen möglich war, was z.B. mithilfe der Molekularstrahltechnik durchführbar wäre.

4.5 Die Adsorption von Stickstoffmonoxid

4.5.1 Vorbemerkungen

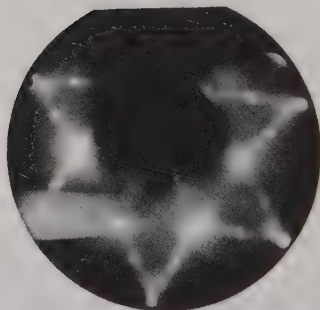
Das Interesse an der Chemisorption von NO an Übergangsmetallen erklärt sich zum großen Teil aus seiner Ähnlichkeit zu CO, dem in Adsorptionsexperimenten am häufigsten untersuchten heteronuklearen zweiatomigen Molekül. So besitzt es das gleiche MO-Gerüst, hat aber ein ungepaartes Elektron im antibindenden $2\pi^*$ -Orbital, was zu einer um etwa 100 kcal/Mol geringeren Bindungsstärke führt. Beispielsweise zerfällt NO bereits bei 300 K auf Eisen (Lit. 76) und Ruthenium (Lit. 77) weitgehend, während es auf Platin (Lit. 77) molekular adsorbiert und auf Nickel (Lit. 30,78) sowohl dissoziative als auch molekulare Chemisorption möglich ist. Für Palladium zeigen Untersuchungen an aufgedampften Filmen nichtdissoziative Adsorption (Lit. 76).

4.5.2 LEED-Untersuchungen

Bei 300 K zeigte sich bei Adsorption von NO, auch nach Zugabe von mehr als 30 L, nur eine Erhöhung der Untergrundintensität, wobei großflächige intensitätsschwache Verstärkungen zu erkennen waren, deren Geometrie in etwa einer (2 x 2)-Struktur entsprach. Wurde die Adsorption bei 200 K durchgeführt, ergab sich bis etwa 1,5 L das gleiche Bild. Bei Erhöhung der Dosis deutete sich eine c(4 x 2)-Struktur an, die bei 2,5 L vollständig ausgebildet war. (Abb. 98a) Weitere NO-Zugabe führte zu Streifenbildung in Form eines Sterns mit diffusen (2 x 2)-Reflexen. Den Streifen waren gewisse Reflexe der c(4 x 2)-Struktur überlagert (Abb. 98b), die aber mit zunehmender Dosis intensitätsschwächer wurden. Nach etwa 6,5 L zeigte sich eine Struktur, wie sie in Abb. 98c zu sehen ist. Es ist zu erkennen, daß die (2 x 2)-Reflexe noch in Richtung der Streifen verlängert sind und erst nach Erhöhung des NO-Partial-



a) „c(4x2)“-Struktur
 $E_p = 111 \text{ eV}$



b) „Stern“-Struktur
 $E_p = 34 \text{ eV}$



c) „(2x2)'“-Struktur
 $E_p = 103 \text{ eV}$

druckes auf 10^{-6} Torr war eine vollständige (2×2) -Struktur ausgebildet. Reduzierung des Druckes bewirkte eine Zurückbildung der Streifen.

4.4.2 Thermische Desorption

In den thermischen Desorptionsspektren entwickelte sich bis zu einer Dosis von etwa 1,5 L - unabhängig von der Kristalltemperatur bei der Adsorption - ein Druckmaximum bei 510 K. Eine Erhöhung der NO-Dosis bei 300 K bewirkte keine Veränderung im Desorptionsspektrum. Wurde die Belegung dagegen bei 200 K durchgeführt, entstand bei weiterer Exposition bis ca. 2,5 L ein zweites Maximum bei 285 K und schließlich bildete sich bis 6,5 L ein dritter Peak aus, dessen Temperatur 257 K betrug. Die Spektren sind in Abb. 100.1 dargestellt, wobei der NO-Partialdruck gegen die Temperatur aufgetragen ist und die Maxima entsprechend der Reihenfolge ihrer Desorptionstemperatur mit α , β und γ bezeichnet sind. Durch die Nichtlinearität der Aufheizkurve unter 300 K entsteht hier ein verfälschter Eindruck bzgl. der Flächen unter den Kurven. Bei maximaler Belegung betragen die Mengenverhältnisse der desorbierenden NO-Moleküle aus den einzelnen Zuständen: $\alpha:\beta:\gamma \approx 2:2:3$. Zwei dieser Zustände sind eindeutig mit den gefundenen LEED-Strukturen korreliert. So ist dem α -Zustand die (2×2) -Struktur und dem β -Zustand die $c(4 \times 2)$ -Struktur zugeordnet. Es ist aber zu berücksichtigen, daß dem α -Zustand eine (2×2) -Struktur entspricht, in der noch deutlich Streifen ausgeprägt sind, d.h. das Adsorbatgitter ist noch nicht vollständig ausgebildet. Bei der Auswertung der Flächen unter den Kurven ist also mit Sicherheit die Besetzung des α -Zustandes bezogen auf eine (2×2) -Struktur unterrepräsentiert.

Parallel zur Desorption von NO ließen sich auch N_2 und N_2O in der Gasphase nachweisen. Stickstoff desorbierte bei ca. 670 K, wobei die Menge etwa 10% der NO-Moleküle

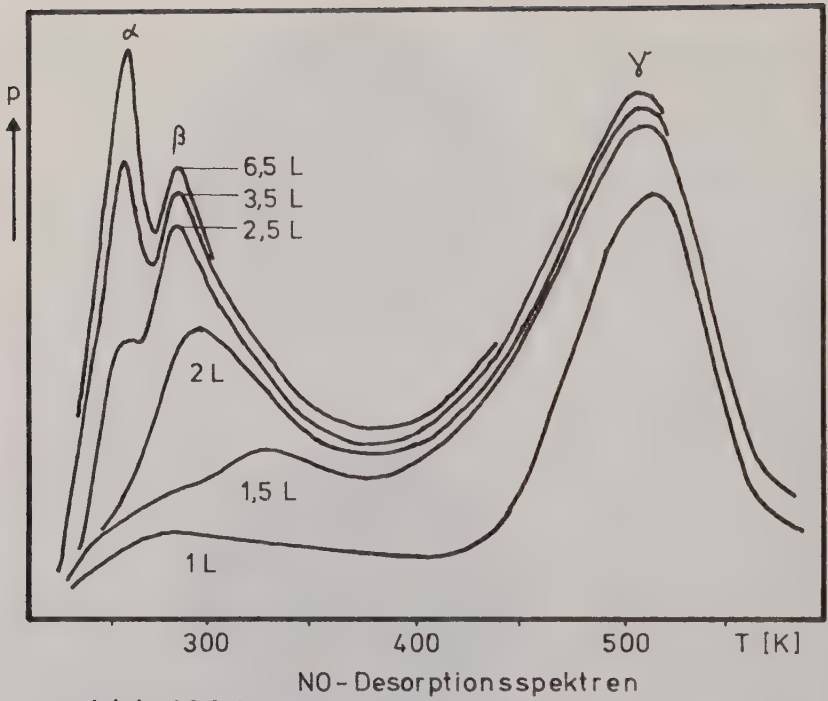


Abb. 100.1

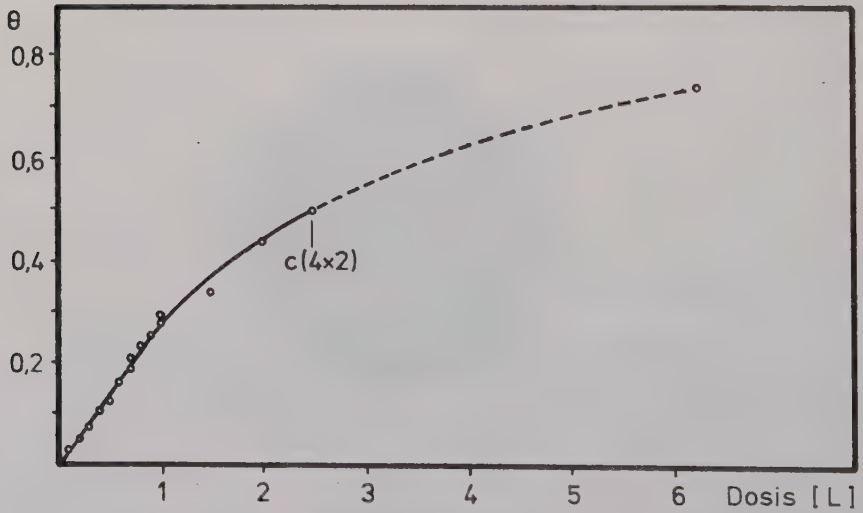
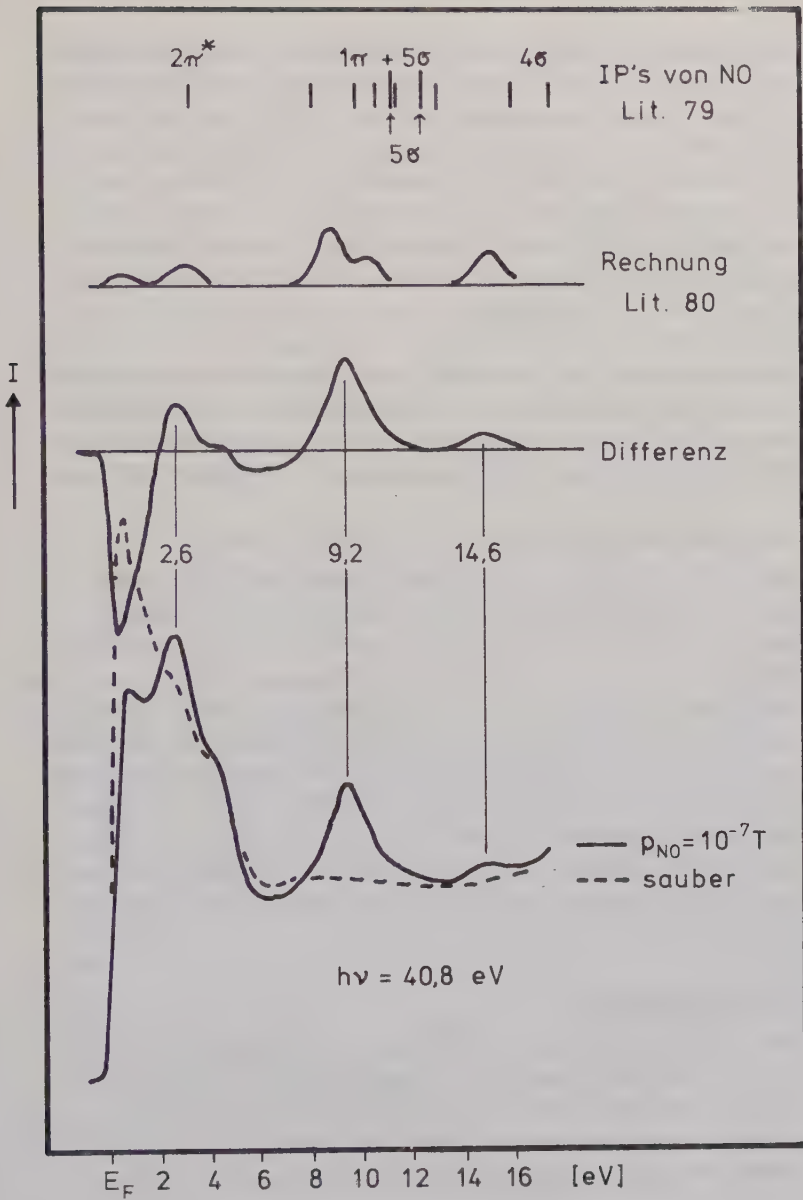


Abb. 100.2



UPS-Spektrum von adsorbiertem NO

Abb. 101

entsprach. N_2O hatte ein Maximum bei ca. 480 K, und der Anteil betrug etwa 1% der NO-Desorption. NO_2 war in der Gasphase nicht nachweisbar. Es war nicht möglich, den Stickstoffbedeckungsgrad zu erhöhen, etwa durch Adsorption von NO bei einer Kristalltemperatur, die zwischen den Desorptionstemperaturen von NO und N_2 lag. Dies legt den Schluß nahe, daß durch Abreaktion des chemisorbierten Stickstoffs mit NO unter Bildung von N_2O ein Ansteigen von θ_{N} verhindert wird.

Eine Desorption von Sauerstoff ließ sich erst nachweisen, nachdem entsprechend der in dem Kapitel über Sauerstoffadsorption beschriebenen Prozedur die oberflächennahen Bereiche des Kristalls mit Sauerstoff "abgesättigt" waren.

4.5.4 Photoelektronen-Spektroskopie

Die Photoelektronenspektren von adsorbiertem NO sind in Abb. 101 zu sehen. Man erkennt außerhalb des d-Bandes zwei Zusatzstrukturen bei 9,2 und 14,6 eV unter der Fermienergie, die sich mit wachsender Belegung vergrößern, ohne dabei ihre energetische Lage zu ändern. Deutlich ist ebenfalls eine starke Reduktion der Palladium-d-Band-Emission und die Existenz einer dritten Zusatzstruktur bei 2,6 eV unter E_{F} . Das hier abgebildete Spektrum wurde bei einer Kristalltemperatur von 200 K aufgenommen. Die bei Raumtemperatur gemessenen Spektren weisen, von einer Verringerung der Zusatzemissionen abgesehen, keine Unterschiede zu Abb. 102 auf.

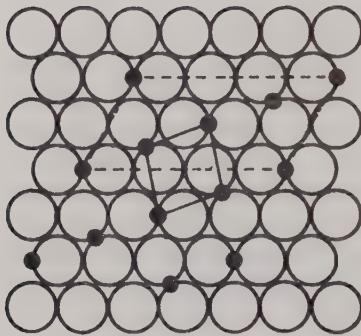
4.5.5 Diskussion

Eine Interpretation der vorliegenden LEED-Strukturen, d.h. die Aufstellung eines Strukturmodells, ist im Fall von NO nur durch Vergleich mit den entsprechenden Desorptionsspektren möglich, die eine Aussage über die den LEED-Strukturen zugeordneten Bedeckungsgrade liefern.

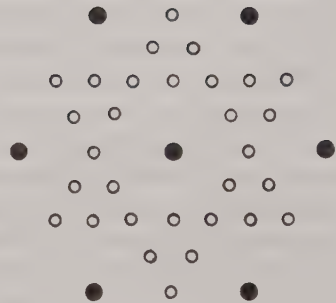
Beide LEED-Strukturen, (2×2) und $c(4 \times 2)$, lassen als minimalen Bedeckungsgrad $\theta = 0,25$ zu. Es ist jedoch möglich, daß das gleiche LEED-Bild auch bei ganzen Vielfachen dieser Bedeckung erscheint, wobei in dem Adsorbatgitter aber das (2×2) - bzw. $c(4 \times 2)$ -Gitter enthalten sein muß. Damit sind als Bedeckungsgrade nur $\theta = 0,5$, $0,75$ und 1 zulässig, für die die ursprünglichen Elementarzellen noch 1 , 2 oder 3 weitere Teilchen enthalten. Sitzen diese an geometrisch ausgezeichneten Punkten, z.B. Mittelpunkt der Elementarzelle, so äußert sich dies meist im Verschwinden einzelner Reflexe, da durch den Einfluß der kinematischen Strukturamplitude deren Intensität zu Null werden kann. So ist auf (100) - und (110) -Flächen eine $c(2 \times 2)$ -klar von einer (2×2) -Struktur zu unterscheiden. Auf der (111) -Fläche ist dies nicht möglich, da aufgrund von Symmetriedomänen alle Reflexe einer (2×2) -Struktur auch im LEED-Bild einer $c(2 \times 2)$ -Struktur enthalten sind. Ist darüberhinaus noch Doppelstreuung zu berücksichtigen, können alle Reflexe des jeweiligen Untergitters erscheinen.

Über die Desorptionsspektren ist es aber in diesem Fall möglich, die Bedeckungsgrade der beiden LEED-Strukturen festzulegen. Eine Erklärung der Mengenverhältnisse der desorbierenden NO-Moleküle ist nur möglich, wenn man für die $c(4 \times 2)$ -Struktur $\theta = 0,5$ und für die (2×2) -Struktur $\theta = 0,75$ annimmt. Die Strukturmodelle sind in den Abb. 104.1 und 104.2 dargestellt. Die Struktur, die für $\theta = 0,5$ angenommen wurde, ist identisch mit der für CO vorgeschlagenen (Abb. 40.1), was durch den Vergleich der primitiven Elementarzellen deutlich wird. Zur Unterstützung dieses Strukturmodells kann die Beobachtung angeführt werden, daß bei der Ausbildung der Streifenstruktur nur die als Einfachstreuereflexe interpretierten (Abb. 40.1) weiterhin vorhanden waren (Abb. 98b).

Das Strukturmodell für $\theta = 0,75$ ergab sich unter



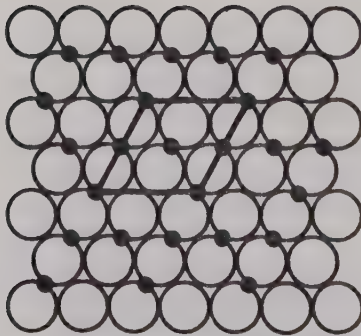
a) reales Gitter



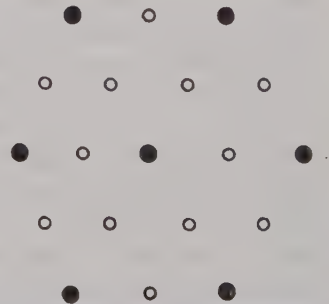
b) reziprokes Gitter

„c(4x2)“-Struktur

Abb.104.1



a) reales Gitter



b) reziprokes Gitter

„(2x2)“-Struktur

Abb. 104.2

Berücksichtigung der Streifenbildung, die bei noch unvollständiger (2×2) -Struktur vorhanden war. Die drei Richtungen, in die die Streifen weisen, sind drei möglichen Symmetriedomänen zuzuschreiben und so zu interpretieren, daß in einer Grundgitterrichtung die Periodizität 2 vorliegt, während die Korrelation im Adsorbatgitter in der anderen Richtung gestört ist. Das bedeutet aber, daß in der Adsorptionsschicht eine Richtung ausgezeichnet sein muß, was eine Erklärung durch eine hexagonale Struktur, die ebenfalls mit der (2×2) -Struktur verträglich wäre, ausschließt. Im vorliegenden Modell (Abb. 104.2) wird angenommen, daß bei unvollständigem Adsorbatgitter statistisch einzelne Gitterplätze unbesetzt sind, wobei die Periodizität 2 immer gewahrt bleibt, während die Periodizität 1 gestört wird. Dies führt zwangsläufig zur Ausbildung der in Abb.98b zu sehenden Streifen.

Die Photoelektronenspektren, die bei NO-Adsorption auf Pd(111) gefunden werden, weisen, wie schon im Fall von CO, große Ähnlichkeit mit den Spektren auf, die sich nach NO-Adsorption auf Ni (Lit. 30) und Pt (Lit. 77) ergeben. Die Zusatzemission bei etwa 9 eV wird molekularem NO zugeschrieben. Das Bild für die Chemisorptionsbindung ist analog dem des Kohlenmonoxids, d.h. Elektronendonation aus dem 5σ - und Rückdonation in das $2\pi^*$ -Orbital, wobei das Stickstoffatom der Metalloberfläche zugewandt ist. Die Zuordnung ergibt sich aus den Ionisierungspotentialen des freien NO, die in Abb.101 eingezeichnet sind. Hier tritt aufgrund der Wechselwirkung mit dem ungepaarten Elektron eine Aufspaltung und gleichzeitige Überlagerung der 1π - und 5σ -Niveaus auf. Somit bietet sich folgende Zuordnung der Strukturen an:

$2,6 \text{ eV} : 2\pi^* / 9,2 \text{ eV} : 1\pi + 5\sigma / 14,6 \text{ eV} : 4\sigma$.

Ebenfalls in Abb. 101 dargestellt ist das Ergebnis einer Modellrechnung nach der SCF-X α -Methode von Batra

(Lit. 80) zur molekularen Adsorption von NO an Nickel-clustern, die eine erstaunliche Übereinstimmung zeigt.

Den thermischen Desorptionsspektren des NO läßt sich entnehmen, daß auf Pd(111) drei Chemisorptionszustände möglich sind, die nach den UPS-Spektren molekularem NO zuzuschreiben sind. Der γ -Zustand, der bei Auswertung nach erster Ordnung mit $\nu = 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ eine Aktivierungsenergie für die Desorption von 30,4 kcal/Mol besitzt, wurde auch auf Ni(111) (Lit. 30) gefunden und ist aufgrund der Ähnlichkeit von CO und NO mit dem Chemisorptionszustand von CO gut vergleichbar. Auch der Anfangshafteffizient, der sich aus der Auftragung von θ gegen die Dosis (Abb. 100.2) - wobei eine Eichung der Desorptionsspektren über die $c(4 \times 2)$ -Struktur mit $\theta = 0,5$ möglich war - zu etwa eins ergibt, weist auf die Ähnlichkeit hin. Während aber bei Erhöhung des Bedeckungsgrades die Adsorptionsenergie von CO kontinuierlich abnimmt, entstehen bei NO zwei neue Zustände α und β , deren Energien scharf definiert sind und 15,2 bzw. 16,9 kcal/Mol betragen.

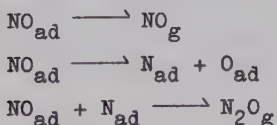
Es liegt nahe, das Auftreten der beiden schwach gebundenen Zustände α und β bei größeren Bedeckungsgraden durch abstoßende Wechselwirkung zwischen adsorbierten NO-Molekülen zu erklären. Da bei kleinen Bedeckungsgraden ($\theta < 0,3$) keine geordnete LEED-Überstruktur beobachtet wurde, also keine Inselbildung in der Adsorbatschicht auftritt, wird die Existenz derartiger Wechselwirkungen auch durch eine andere Meßmethode unterstützt.

Betrachtet man die Strukturmodelle in Abb. 104, so stellt man fest, daß bei $\theta = 0,5$ und $0,75$ im wesentlichen zwei Typen von kleinen NO-NO-Abständen auftauchen, einer bei $\theta = 0,5$ und einer bei $\theta = 0,75$. Diese Abstände sind bei Annahme von abstoßender Wechselwirkung zwischen den Ad-

Teilchen direkt mit verschiedenen stark gebundenen NO-Adsorptionszuständen korreliert, die dann im Desorptionsspektrum als Druckmaximum erscheinen.

Es ist auffällig, daß die Peaks α und β in Abb. 100.1 deutlich schmaler sind als Peak γ . Überprüft man, wie sich abstoßende Wechselwirkungen in den Desorptionsspektren niederschlagen (Lit. 81), so findet man außer der Verschiebung zu tiefen Temperaturen eine drastische Reduktion der Halbwertsbreiten, ganz in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Geht man in einer groben Abschätzung davon aus, daß die NO-NO-Wechselwirkung allein für das Absinken der Adsorptionsenergie verantwortlich ist, errechnen sich die Wechselwirkungsenergien zu 15,2 bzw. 13,5 kcal/Mol, entsprechend 0,64 bzw. 0,57 eV. Diese Werte sind sehr hoch, zu hoch, um sie direkten NO-NO-Wechselwirkungen zuzuschreiben. Anscheinend wird in diesem Fall die verschiedentlich diskutierte (Lit. 82), durch die Unterlage übertragene, Kopplung der Ad-Teilchen vorliegen, die auch bei größeren Abständen wirksam ist.

Aus den thermischen Desorptionsspektren läßt sich entnehmen, daß bei Temperaturen größer 300 K eine teilweise Dissoziation erfolgt, da N_2 - und O_2 -Desorption nachgewiesen werden konnte. Aus dem Desorptionsmaximum läßt sich für N_2 bei Annahme einer Desorption zweiter Ordnung mit einem Frequenzfaktor $\nu = 0,2 \text{ cm}^2/\text{Molekülsek}$, der für kleine Bedeckungsgrade für Stickstoffdesorption von Wolfram ermittelt wurde (Lit. 83), und einer Belegung von 0,1, da ungefähr 10% des adsorbierten NO dissoziieren, eine Aktivierungsenergie von ca. 42 kcal/Mol berechnen. Ebenfalls möglich ist die Bildung von N_2O , so daß sich für adsorbiertes NO folgende Reaktionsmöglichkeiten ergeben:



4.6 Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit der Pd(111)-Fläche

4.6.1 Vorbemerkungen

Das System Palladium/Wasserstoff ist wegen der extrem hohen Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium schon relativ genau mit den unterschiedlichsten Meßmethoden untersucht worden, so daß die Absorptionseigenschaften und die thermodynamischen Daten für die Lösung von Wasserstoff in Pd weitgehend bekannt sind (Lit. 84). Über die Adsorption von Wasserstoff weiß man vergleichsweise wenig. Auf Pd-Filmen wurden für die Adsorptionsenergie kalorimetrisch 26 kcal/Mol ermittelt (Lit. 85), und an Pd-Drähten ergaben sich mithilfe der "flash-filament"-Technik (Lit. 86) mehrere Adsorptionszustände mit Aktivierungsenergien für die Desorption im Bereich 22-35 kcal/Mol und 13-14 kcal/Mol. Auch konnte der maximale Bedeckungsgrad bei einer Adsorptionstemperatur von 200 K zu etwa eins abgeschätzt werden. Durch Auswertung von Isothermen, die über die Austrittsarbeitsänderung bei Adsorption gemessen wurden, ließen sich die Anfangsadsorptionsenergien an Pd(110) und Pd(111)- Einkristallflächen zu 24 bzw. 21 kcal/Mol bestimmen (Lit. 87). Übereinstimmend ergab sich, daß Wasserstoff dissoziativ adsorbiert.

In der vorliegenden Arbeit sollten die Einkristalluntersuchungen zu Temperaturen bis 200 K erweitert und durch die Photoelektronenspektroskopie ergänzt werden.

4.6.2 LEED-Untersuchungen

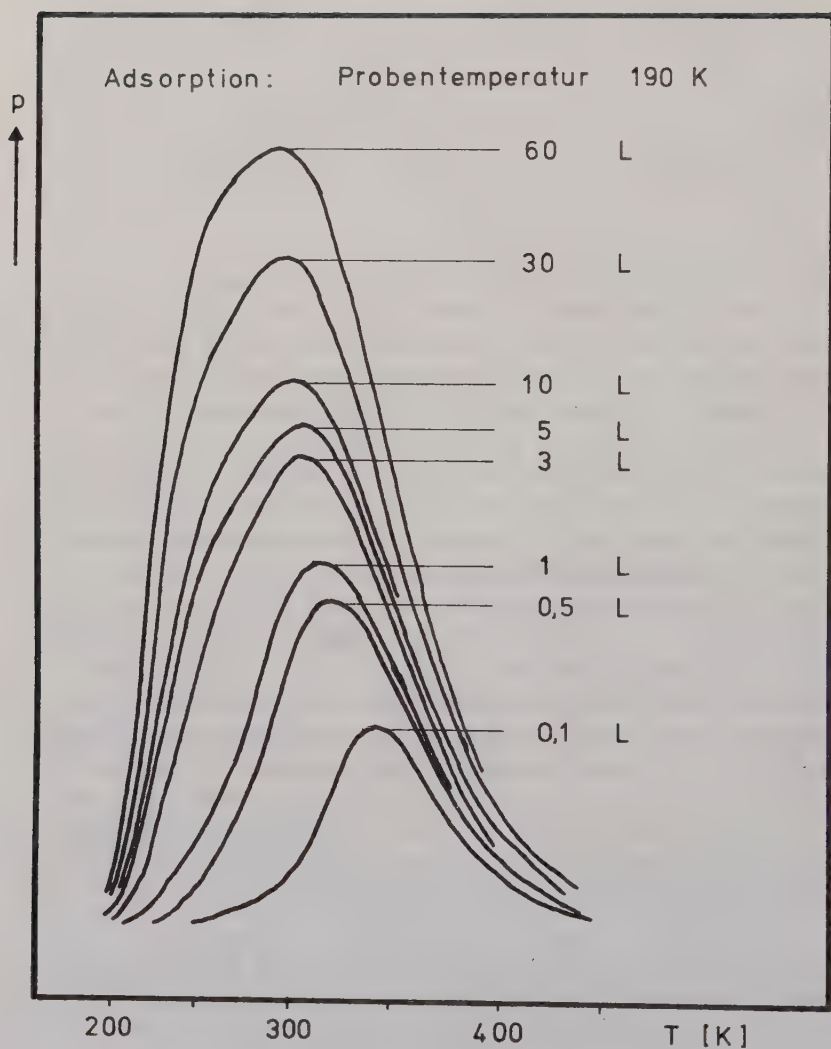
Im LEED-Bild waren auch bei einer Kristalltemperatur von 200 K und einer Wasserstoffdosis von mehr als 200 L keine Zusatzreflexe erkennbar. Das gleiche Ergebnis wurde auf Pt(111) gefunden (Lit. 88), während bei Ni(111) (Lit. 30) in einem engen Bedeckungsgradbereich um $\theta = 0,5$ eine scharfe (2 x 2)-Struktur vorliegt, die aber nur bei

Kristalltemperaturen kleiner als 260 K zu erkennen ist und bei Erhöhung der Temperatur in ungeordnete Adsorption übergeht. Bei größerer Belegung ist auch bei Ni(111) nur eine (1 x 1)-Struktur zu beobachten. In Analogie zu Nickel ist also für Pd(111) eine (1 x 1)-Struktur anzunehmen, die auch aufgrund von LEED-Intensitätsuntersuchungen wahrscheinlich ist (Lit. 89). Ob nach weiterer Verringerung der Kristalltemperatur bei einem mittleren Bedeckungsgrad um $\theta = 0,5$ ebenfalls eine (2 x 2)-Struktur auftritt, ist noch offen.

4.6.3 Thermische Desorption

Die thermischen Desorptionsspektren wurden aufgenommen, nachdem die Probe bei ca. 190 K mit Wasserstoff belegt worden war. Ein Teil der Desorptionsspektren ist in Abb. 110 dargestellt. Man erkennt, daß bei niedriger Belegung ein Desorptionsmaximum bei 350 K vorhanden ist, dessen Temperatur sich mit wachsendem Bedeckungsgrad zu niedrigeren Werten verschiebt, wie es bei Desorption nach zweiter Ordnung zu erwarten ist. Weiter ist ein zweites Maximum ab etwa 1 L erkennbar, das sich bis ca. 60 L zu einer deutlichen Schulter ausbildet und etwa 50 K unter dem Hauptmaximum bei 250 K liegt. Eine Trennung der Peaks war auch bei geringerer Aufheizgeschwindigkeit nicht möglich. Belegungen größer als 60 L führten zu keiner weiteren Vergrößerung der Desorptionsmaxima, was damit zu erklären ist, daß dann ein Teil des adsorbierten Wasserstoffs vor dem Aufheizen des Kristalls bereits wieder abgepumpt wird. Es ist anzunehmen, daß sich bei geringeren Adsorptionstemperaturen der Bedeckungsgrad weiter steigern läßt, wie es bei den Messungen an Pd-Drähten möglich war (Lit. 86).

Für die weitere Auswertung der Spektren ist zunächst zu klären, inwieweit sie für den Adsorptionzzustand repräsentativ sind, d.h. ob die Absorption von Wasserstoff zu



H₂ - Desorptionsspektren

Abb. 110

vernachlässigen ist. Aus Sorptionsmessungen ist der Zusammenhang zwischen Temperatur, Wasserstoffpartialdruck und Wasserstoffkonzentration im Volumen bekannt (Lit. 90), so daß sich die Gleichgewichtskonzentration $n = n = H/P_d$ - unter den verwendeten Bedingungen ($T = 190 \text{ K}$, $p \leq 10^{-6}$ Torr) berechnen läßt. Es ergibt sich $n \approx 5 \cdot 10^{-6}$, so daß sich im Gleichgewicht in der Probe, deren Volumen etwa 100 mm^3 beträgt, ca. $3 \cdot 10^{16}$ H-Atome befinden. Nimmt man nun eine konstante Verteilung im Volumen an, so läßt sich mit Hilfe des ebenfalls bekannten Diffusionskoeffizienten ($D = 4,5 \cdot 10^{-3} \exp(-5,750[\text{kcal/Mol}]/RT) [\text{cm}^2/\text{sek}]$ Lit. 91) der Diffusionsstrom zur Oberfläche (Lit. 62) bei 400 K zu etwa $4 \cdot 10^{11}$ H-Atome/ cm^2sek abschätzen. Die Desorptionsraten der Spektren betragen, wenn für den maximal erreichbaren Bedeckungsgrad etwa 10^{15} H-Atome/ cm^2 angenommen werden, $2\text{-}5 \cdot 10^{13}$ H-Atome/ cm^2sek , so daß der Volumenbeitrag zu den Desorptionsspektren vernachlässigbar ist.

Bei der Adsorption läßt sich hingegen analog zu den obigen Überlegungen ausrechnen, daß bei den Zeiten, die für die Messung der Spektren benötigt wurden, ca. 10^{14} Wasserstoffatome in das Volumen diffundieren können, was etwa 10% einer Monoschicht entspricht, so daß für kleine Bedeckungsgrade durchaus Verfälschungen für die Abhängigkeit θ gegen Dosis auftreten können.

4.6.4 Photoelektronen-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Veränderungen des Photoelektronenspektrums der Probe bei Wasserstoffadsorption wurden Photonen mit den Energien 40,8 und 21,2 eV benutzt. Die Spektren, die sich bei einer Kristalltemperatur von 200 K ergaben, sind in Abb. 112 dargestellt. Wurde die Belegung bei 300 K durchgeführt, zeigte sich ein geringerer Einfluß des adsorbierten Wasserstoffs. Die Form war aber hiervon abgesehen identisch mit der der abgebildeten Kurven.

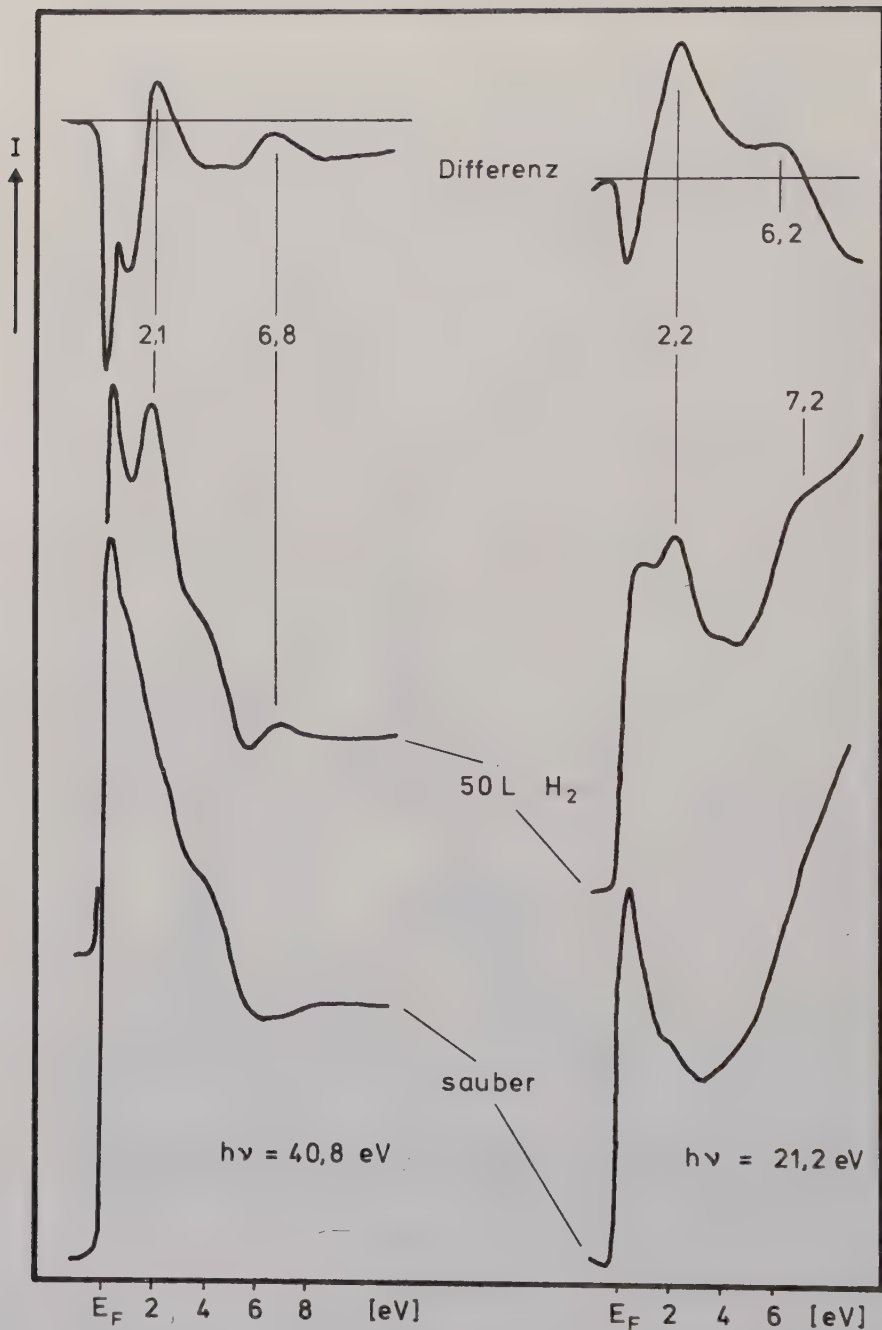


Abb. 112

UPS-Spektren von ads. Wasserstoff

Im Spektrum der HeII-Linie sind zwei Strukturen erkennbar, die 2,1 bzw. 6,8 eV unter der Fermienergie liegen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Elektronenemission im gesamten Energiebereich stark zurückgeht. Charakteristisch ist die Reduktion der d-Band-Emission unmittelbar an der Fermikante, deren Breite nur etwa 400 meV beträgt und deren Minimum 0,2 eV unter der Fermienergie liegt, was im Differenzspektrum besonders deutlich ausgeprägt ist. Im Spektrum der HeI-Linie läßt sich eine analoge Strukturierung erkennen, jedoch ist die Intensität der Zusatzemission weitaus stärker. Hier zeigt sich wegen der Veränderung der Sekundärelektronenemission die Schwierigkeit bei der genauen Festlegung der Energie des zweiten Peaks, der im Differenzspektrum scheinbar eine völlig andere Lage einnimmt, während diese im ursprünglichen Spektrum etwa mit dem HeII-Spektrum übereinstimmt.

4.6.5 Diskussion

Eine Auswertung der Desorptionsspektren durch Auftragung $\ln(nT_M^2)$ gegen $1/T_M$ ergab auch bei niedrigen Bedeckungsgraden keinen linearen Zusammenhang, so daß eine Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Desorption ohne Annahmen über den Frequenzfaktor und die absoluten Bedeckungsgrade nicht möglich war. Die Nichtlinearität kann in diesem Fall nicht auf eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Bedeckungsgrad zurückgeführt werden, da Gleichgewichtsmessungen eine konstante Adsorptionsenergie für kleine Belegungen ergaben (Lit. 87) und keine Anzeichen für eine aktivierte Adsorption gefunden wurden. Als maximaler Bedeckungsgrad wird $\theta = 1$ angenommen, wie er sich bei den Desorptionsuntersuchungen an Pd-Drähten (Lit. 86) und an den (111)-Flächen von Ni (Lit. 30) und Pt (Lit. 88) ergab. Der Frequenzfaktor wird mit $8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Teilchensek}$ angesetzt, ein Wert, der bei Desorption von Ni(111) gemessen wurde (Lit. 92). Damit ergibt sich für $\theta = 0,1$

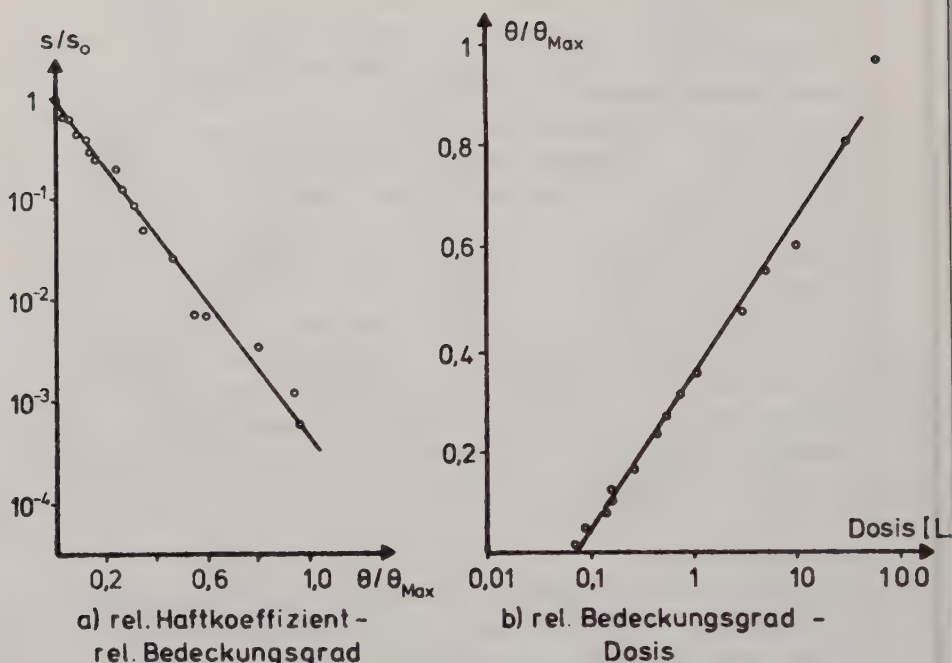


Abb. 114

eine Aktivierungsenergie von 21,4 kcal/Mol. Dieser Wert ist relativ unempfindlich bzgl. der Variation von θ und ν . Eine Änderung um eine Größenordnung bewirkt eine Abweichung der Aktivierungsenergie um weniger als 1 kcal/Mol. Die entsprechende Rechnung führt für das Maximum, das sich als Schulter erkennen läßt, auf einen Wert, der um 3 kcal/Mol tiefer liegt.

Die Adsorptionskinetik von Wasserstoff unterscheidet sich sehr stark von der, welche bei den bisher beschriebenen Gasen auftrat. Eine Auswertung der Flächen unter den Desorptionskurven ergab für die Änderung des relativen

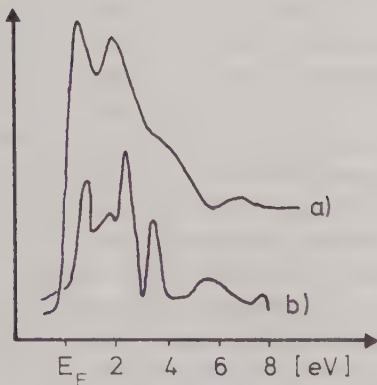
Haftkoeffizienten mit dem Bedeckungsgrad ein exponentielles Verhalten, wie aus Abb. 114a ersichtlich ist, wo der $\ln(s/s_0)$ gegen den relativen Bedeckungsgrad ($\Theta_{\text{Max}} = 1$) aufgetragen wurde. Das bedeutet, daß die Adsorption der Elovich-Gleichung folgt, d.h. $\Theta \propto \ln(t+t_0)$. Dies ist in Abb. 114b dargestellt, wobei wegen der Proportionalität Dosis $\propto t$ die Dosis gegen Θ aufgetragen wurde. Der Nullpunkt wurde, da t_0 nicht bestimmbar ist, durch Optimierung der Linearität ermittelt. Ein befriedigendes mikroskopisches Modell für dieses Verhalten existiert noch nicht (Lit. 93), da eine lineare Zunahme der Aktivierungsenergie für die Adsorption mit der Belegung, die ebenfalls zur Elovich-Relation führt, für dieses System nicht gefunden wurde. Aus der Annahme $\Theta_{\text{Max}} = 1$ folgt ein Anfangshaftkoeffizient von 0,15, der sehr gut mit den Meßergebnissen an Ni (Lit. 89) und Pt (Lit. 88) vergleichbar ist.

Die Ausbildung zweier Maxima in den Desorptionsspektren erlaubt keine Aussage darüber, ob auf der (111)-Fläche zwei Adsorptionszustände mit unterschiedlicher Adsorptionsenergie vorliegen, da im Fall von direkter abstoßender Paar-Wechselwirkung der Atome in der Adsorptionsphase eine Aufspaltung des Desorptionsmaximums eintritt, wie von Adams (Lit. 81) gezeigt wurde. Eine dritte Möglichkeit besteht in einer durch das Metall vermittelten langreichweitigen Wechselwirkung (Lit. 82), die eine durch die Adsorption selbst induzierte Heterogenität der Oberfläche verursacht. Die letztere erscheint im vorliegenden Fall als die wahrscheinlichste Möglichkeit, da als maximaler Bedeckungsgrad $\Theta = 1$ angenommen werden kann, entsprechend einer (1 x 1)-LEED-Struktur. Die Wasserstoffatome nehmen auf der Fläche äquivalente Plätze ein mit einem mittleren Abstand von 2,75 Å, während der Bohr'sche Radius 0,53 Å beträgt. Für die geometrische Lage erscheinen die dreifach koordinierten Adsorptionsplätze plausibel, entsprechend

Oktaederplätzen im Volumen, wie sie von den Wasserstoffatomen sowohl in der α - als auch in der β -Phase eingenommen werden (Lit. 94), und können daher als Vorläuferzustände der Absorption angesehen werden.

Diese Lage der Ad-Atome erweist sich auch in den Modellrechnungen zur Wasserstoffchemisorption von Doyen (Lit. 26) als günstig, der in Erweiterung der Arbeiten von Newns (Lit. 99), zusätzlich zu dem Pd-d-Band und H-1s-Orbital auch das sp-Band und die 2s und 2p-Orbitale des Wasserstoffatoms berücksichtigt. Hierbei zeigt sich ein aus dem Palladium-d-Band abgespaltener Zustand etwa 1 eV unter dem Fermi-niveau, der mit der Struktur bei 2 eV des Photoelektronenspektrums (Abb. 112) zu identifizieren wäre. Weiter ergibt sich bei etwa 7 eV ein vom Wasserstoff 1s-Orbital abgeleiteter Zustand, der mit der experimentell gefundenen Zusatzemission recht gut übereinstimmt. Auch andere theoretische Arbeiten, in denen nach der Extended-Hückel Methode (Lit. 95) oder nach dem Dichtefunktionalformalismus (Lit. 97) gerechnet wird und die sich mit der Wasserstoffadsorption an Übergangsmetallen beschäftigen, zeigen bei unterschiedlicher energetischer Lage (5-7 eV unter E_F) einen vom H-1s-Orbital abgeleiteten Zustand.

Einen anderen Ansatz wählt Switendick (Lit. 96), der die Bandstruktur von PdH berechnet und eine Zustandsdichte angibt, die in Abb. 117 gemeinsam mit dem gefundenen Photoelektronenspektrum bei H_2 -Adsorption dargestellt ist. Man erkennt gute qualitative Übereinstimmung der Hauptstrukturen, was darauf schließen läßt, daß die elektronischen Eigenschaften der chemisorbierten Phase denen des Wasserstoffs in der Pd/H- β -Phase sehr ähnlich sind. Die Differenz in der Lage der Strukturierung ist möglicherweise der geringeren Koordination des Wasserstoffs an



- a) UPS-Spektrum von
Pd(111) + 50 L H_2
b) Zustandsdichte
von PdH
Lit. 96

Abb. 117

der Oberfläche zuzuschreiben. UPS-Messungen der β -Phase von Palladiumfilmen (Lit. 98) geben die Lage des $1s$ -Orbitals des Wasserstoffs mit 5,4 eV übereinstimmender wieder. Allerdings ist hier keine Strukturierung des d -Bandes mehr erkennbar. Weiter ergibt sich aus den Rechnungen, daß durch die H-Elektronen vorher unbesetzte Zustände des sp - und des d -Bandes von Pd aufgefüllt werden, d.h. das Fermi-niveau verschiebt sich und die Zustandsdichte bei E_F verringert sich. Dieser Effekt nimmt monoton mit der Zahl der Wasserstoffatome zu, so daß in Analogie die energetisch schmale Abnahme der Elektronenemission unmittelbar am Fermi-niveau (Abb.112) zu erklären ist, die besonders in den Differenzspektren deutlich wird.

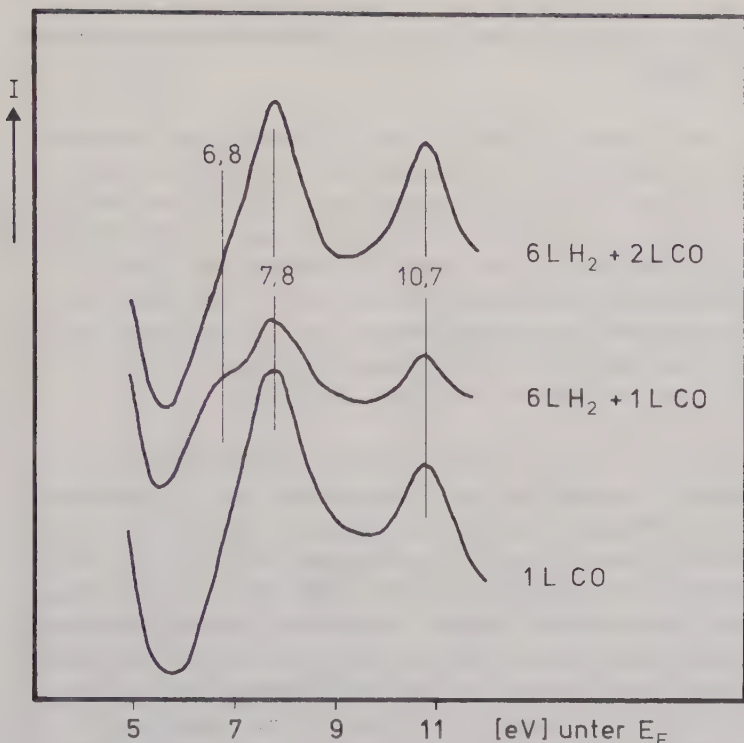
4.7 Die Koadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff

Im Hinblick auf die katalytischen Reaktionen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid wurde das Koadsorptionsverhalten beider Gase auf der Pd(111)-Fläche untersucht. Es ist bekannt, daß bei 300 K auf Ni (Lit. 30), Pd (Lit. 100) und W (Lit. 101) adsorbiertes CO die Chemisorption von Wasserstoff inhibiert und bei umgekehrter Reihenfolge präadsorbierter Wasserstoff von CO verdrängt wird. Bei tiefen Temperaturen, wie sie für die vorliegenden Messungen erreicht werden konnten, wird dieses einfache Verhalten wesentlich komplexer und durch die Wechselwirkung von CO und H werden neue Adsorptionszustände induziert (Lit. 30,100,102), die verschiedentlich als Bildung eines CO/H-Adsorptionskomplexes interpretiert wurden (Lit. 103).

4.7.1 Untersuchungsergebnisse

Bei den LEED-Beobachtungen (200 K) zeigte sich, daß der Einfluß von koadsorbiertem Wasserstoff die Ausbildung von scharfen LEED-Strukturen unterhalb von $\theta_{\text{CO}} = 0,5$ verhinderte. So verschwand bei Zugabe von Wasserstoff die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur des CO, und auch die aufgespaltenen Reflexe dieser Struktur, die schon bei reiner CO-Belegung etwas diffus sind, wurden durch Wasserstoffadsorption deutlich verschlechtert. Ab $\theta_{\text{CO}} = 0,5$ - $c(4 \times 2)$ -Struktur - konnte keine Wirkung von Wasserstoff auf die Chemisorptionsschicht von CO festgestellt werden. Gleiches Verhalten ergab sich bei Adsorption von CO auf die mit Wasserstoff vorbelegte Probe. Als erstes scharfes LEED-Bild ergab sich die $c(4 \times 2)$ -Struktur, und die einem höheren CO-Bedeckungsgrad entsprechenden Überstrukturen folgten wie bei reiner CO-Adsorption.

An den Photoelektronenspektren, die in Abb. 119 dargestellt sind, ist leicht die prinzipielle Schwierigkeit, die bei



UPS-Spektren der Koadsorption: CO/H₂

Abb. 119

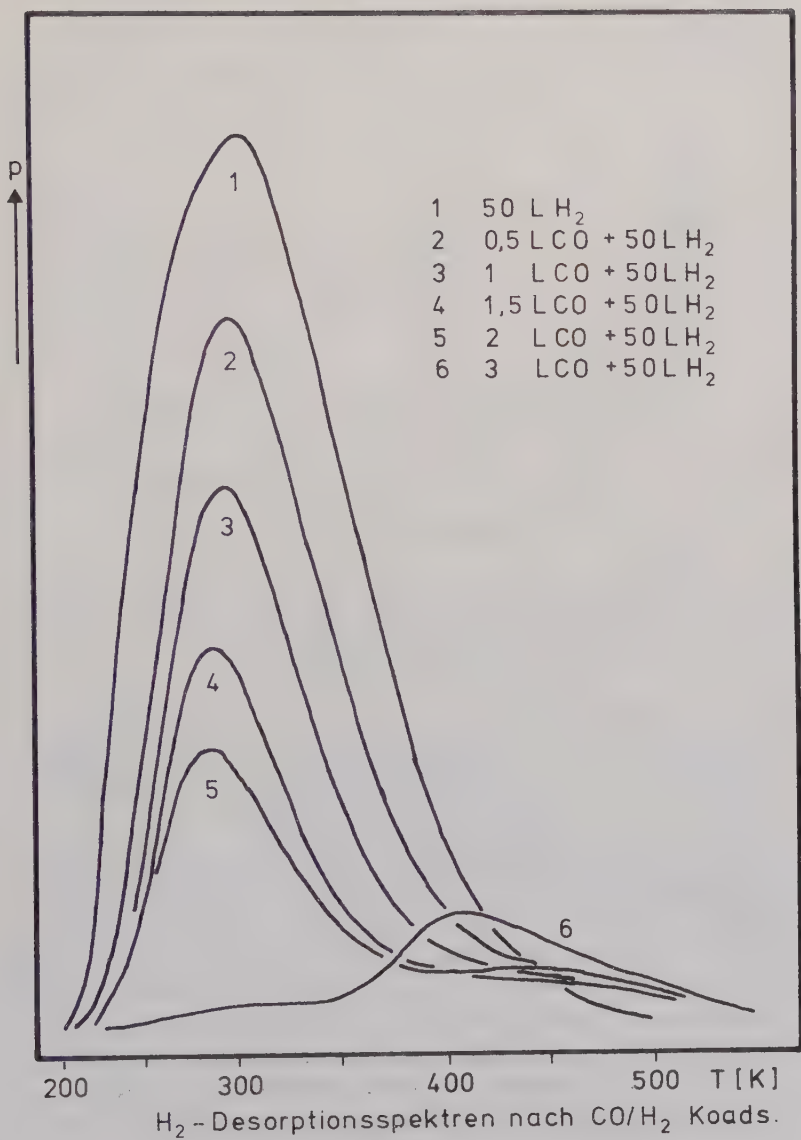
dieser Meßmethode auftrat, zu erkennen. Einmal sind die Effekte, die für H_{ad} bzw. CO_{ad} charakteristisch sind, sehr unterschiedlich in ihrer Intensität, zum anderen überlappen die Strukturen auf der Energieskala. So ist nur bei relativ niedriger CO-Bedeckung die Wasserstoffzusatzemission zu sehen, die innerhalb der Meßgenauigkeit unverschoben ist im Vergleich zur reinen Wasserstoffadsorptionsphase. Auch die CO-Strukturen zeigen keine Verschiebung, so daß sich nur eine Überlagerung der für beide Spezies charakteristischen

Strukturen ergibt. Im Fall höherer CO-Belegung läßt sich für den Adsorptionszustand des Wasserstoffs keine Aussage machen.

Den deutlichsten Effekt ließen die thermischen Desorptionsspektren des Wasserstoffs erkennen. Während die Koadsorption auf die Desorptionsspektren des Kohlenmonoxids keinen Einfluß zeigte, abgesehen von einer deutlichen Reduktion des Haftkoeffizienten bei CO-Adsorption auf die mit Wasserstoff vorbelegte Probe, änderte sich das Desorptionsverhalten des Wasserstoffs in charakteristischer Weise. Die Abb. 121 und 123 zeigen repräsentative Beispiele der gemessenen Desorptionsspektren.

In Abb. 121 ist eine Serie von Wasserstoffdesorptionsspektren zu sehen, die nach Adsorption einer konstanten Wasserstoffdosis, die bei der reinen Fläche etwa dem maximal erreichbaren Bedeckungsgrad entspricht, auf die mit präadsorbiertem Kohlenmonoxid belegte Probe aufgenommen wurden. Man erkennt, daß mit wachsendem CO-Bedeckungsgrad die Zahl der desorbierenden H_2 -Moleküle abnimmt bei gleichzeitiger Verschiebung des Maximums der Desorptionsrate zu kleinerer Temperatur. Nach einer Vorbelegung von 3 L CO, die, wie sich bei den Untersuchungen zur CO-Adsorption ergeben hat, einem CO-Bedeckungsgrad von $\theta = 0,5$ entspricht, findet keine Desorption in dem für reine Wasserstoffchemisorption typischen Temperaturbereich mehr statt. Es zeigt sich ein kleines Druckmaximum bei etwa 400 K. Bemerkenswert ist weiter die Tatsache, daß bereits bei kleinen CO-Vorbelegungen die in Kurve 1 erkennbare Schulter des Desorptionspeaks verschwunden ist. Bei Adsorption von kleinen H_2 -Mengen fand sich ein völlig analoges Verhalten.

In Abb. 122 ist die Menge der desorbierten Wasserstoffmoleküle in Abhängigkeit des präadsorbierten



H₂ - Desorptionsspektren nach CO/H₂ Koads.

Abb. 121

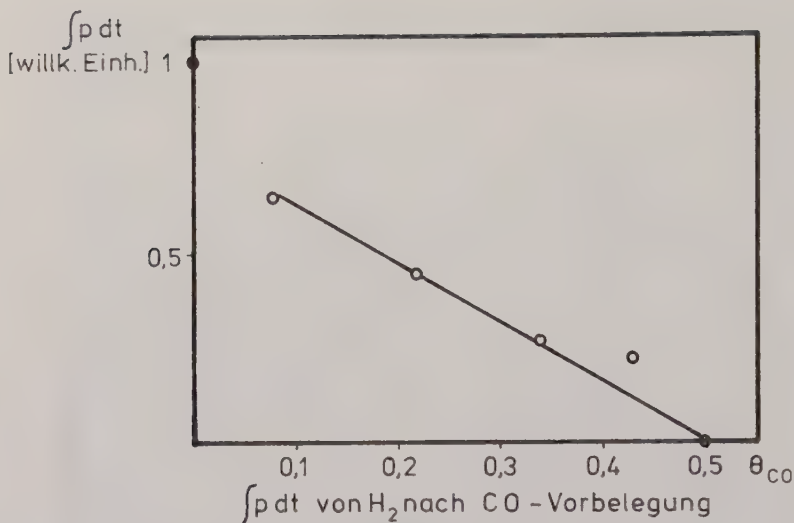


Abb. 122

CO-Bedeckungsgrades aufgetragen. Es ergibt sich, abgesehen von $\theta_{CO} \rightarrow 0$, ein ungefähr lineares Verhalten, das auch bei Pd(110) beobachtet wurde (Lit. 100).

Abb. 123 zeigt das Ergebnis bei Umkehrung der Adsorptionsreihenfolge. Hier wurden auf eine Wasserstoffadsorptionsschicht immer größere Mengen CO adsorbiert. Man erkennt einmal einen analogen Effekt wie in Abb. 121. Das Desorptionsmaximum bei etwa 300 K wird zu immer kleinerer Temperatur verschoben, wobei die diesem Zustand entsprechende Teilchenzahl an desorbierendem Wasserstoff zurückgeht. Simultan entsteht aber ein weiteres Druckmaximum bei 400 K, welches sich mit steigender CO-Dosis vergrößert und dessen Temperatur konstant bleibt. Auch bei hoher Vorbelegung mit H_2 (50 L) liegt die Temperatur dieses Maximums bei 400 K. Ab etwa 6 L CO zeigen sich keine Veränderungen der Kurven mehr. Vergleicht man die Flächen unter den Kurven 1 und 6,

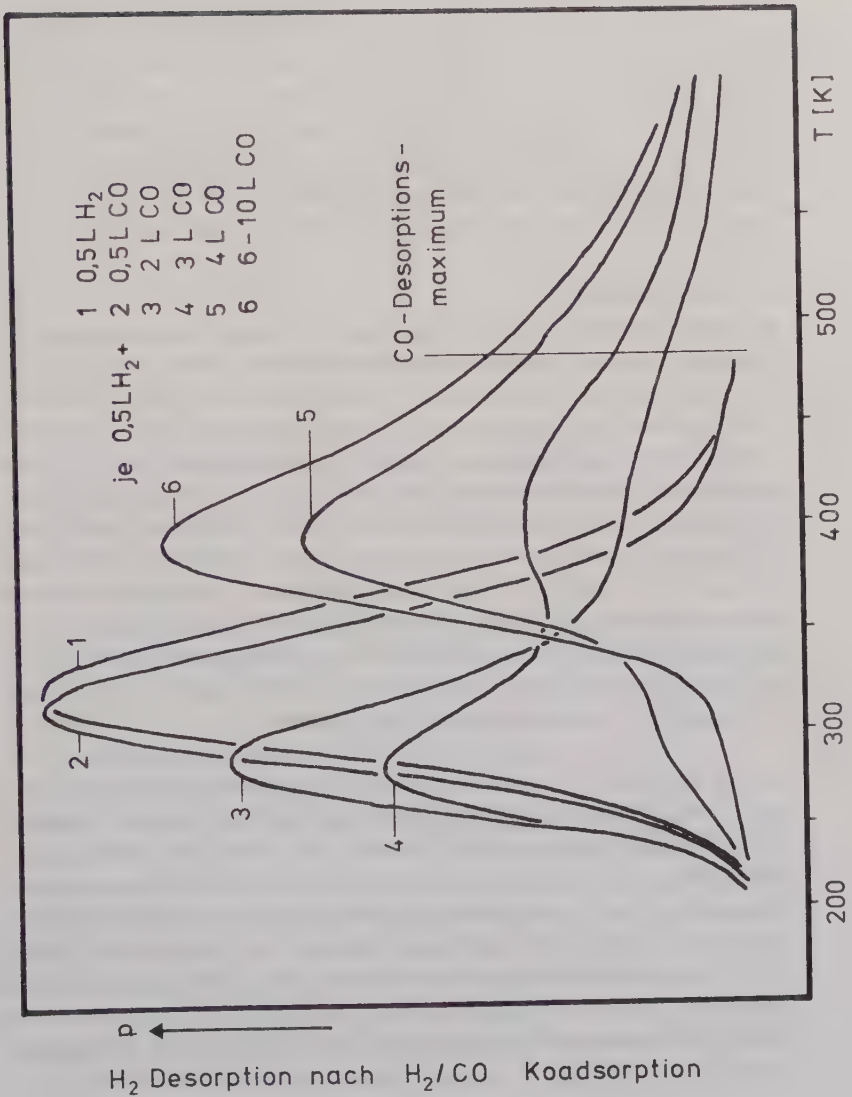


Abb. 123

so ergibt sich eine Verringerung der Teilchenzahl von etwa 10% bei Kurve 6, wobei auch hier wieder die Nicht-linearität der Aufheizkurve berücksichtigt wurde. Hinzuweisen ist noch auf die Asymmetrie des Desorptionsmaximums bei 400 K, die offensichtlich mit der gleichzeitig stattfindenden CO-Desorption korreliert ist. Auch für die Umkehrung der Adsorptionsreihenfolge gilt, daß bereits bei 0,5 L CO die Schulter des Wasserstoffdesorptionspeaks bei 200 K unterdrückt wird, wobei der entsprechende H-Anteil in den Zustand bei höherer Temperatur übergeht.

4.7.2 Diskussion

Wie bei 300 K zeigt sich auch bei tieferen Temperaturen die Erscheinung, daß die Wasserstoffadsorption durch chemisorbiertes Kohlenmonoxid inhibiert wird. Der lineare Zusammenhang zwischen der adsorbierbaren Wasserstoffmenge und dem CO-Bedeckungsgrad legt den Schluß nahe, daß es sich hierbei um ein Konkurrenzphänomen handelt, d.h. die CO-Moleküle blockieren aufgrund der höheren Adsorptionsenergie die Adsorptionsplätze des Wasserstoffs. Bemerkenswert ist, daß wie bei Pd(110) (Lit. 100) bei $\theta = 0,5$ der bei reiner Wasserstoffbelegung besetzte Adsorptionszustand völlig unterdrückt ist, d.h. bei einem Bedeckungsgrad, ab dem in den CO-Desorptionsspektren eine stark abstoßende Wechselwirkung der CO-Moleküle deutlich wird.

Einen weiteren Hinweis auf das Vorliegen von langreichweitigen indirekten Wechselwirkungen in der reinen Wasserstoffadsorptionsphase, auf welche die Ausbildung der zwei Zustände, die in den Desorptionsspektren des Wasserstoffs erkennbar wird, zurückgeführt wurden, gibt die Beobachtung, daß die Koadsorption geringer Mengen von CO zu einem Verschwinden der Schulter führt. Dies scheint für die Abweichung von der Linearität bei $\theta = 0$ in Abb. 122 verantwortlich zu sein. Es entsteht eine symmetrische Kurve, deren Maximumtemperatur auf einen neuen, durch die Wechselwirkung mit

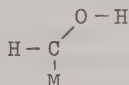
CO induzierten, Zustand hindeutet, dessen Adsorptionsenergie mit zunehmender CO-Belegung verringert wird. Dadurch wird die Verdrängung von H durch CO bei höherer Temperatur verständlich, da der Wasserstoff in die Gasphase desorbiert.

Die Wechselwirkung zwischen CO und H wird ebenso in den LEED-Beobachtungen deutlich. In Konsistenz mit den Desorptionsuntersuchungen bis $\theta = 0,5$ zeigen sie den Einfluß des koadsorbierten Wasserstoffs, durch den die Ausbildung scharfer LEED-Strukturen verhindert wird. Auch hier ergibt sich $\theta_{CO} = 0,5$ als ein Grenzbedeckungsgrad. Dagegen läßt sich diese Wechselwirkung nicht an den Photoelektronenspektren erkennen, die in diesem Bedeckungsgradbereich nur eine Überlagerung der für beide Spezies charakteristischen Strukturen aufweisen.

Der bei höherer CO-Bedeckung allein vorhandene H-Bindungszustand besitzt, wie sich aus der Temperaturverschiebung um ca. 100 K ergibt, eine etwa 6 kcal/Mol höhere Adsorptions- bzw. Aktivierungsenergie, was auf eine deutlich stärkere Kopplung der Wasserstoffatome an die CO-Moleküle hinweist. Es erscheint plausibel, hierin den Übergang von einer langreichweitigen indirekten Wechselwirkung, die ein kollektives Phänomen darstellt, zu einer direkten Paarwechselwirkung zwischen den Teilchensorten zu sehen, d.h. es bildet sich ein Oberflächenkomplex aus. Hierfür spricht einmal die Korrelation zwischen den Desorptionsraten von CO und H₂. Das Maximum der Wasserstoffdesorption liegt bei der Temperatur, bei der etwa $\theta = 0,5$ erreicht ist. Die Desorptionsrate nimmt aber in einer für thermische Desorptionsspektren ungewöhnliche Weise sehr langsam ab und ist erst etwa gleichzeitig mit der CO-Desorption beendet. Zum anderen läßt sich die Tatsache, daß die Desorption von Wasserstoff aus diesem Zustand einer Reaktion erster Ordnung entspricht, was aus der Temperaturkonstanz des

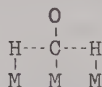
Maximums bei unterschiedlicher Besetzung folgt, durch die Annahme eines Adsorptionskomplexes erklären. Betrachtet man sich die Stöchiometrie der Koadsorptionsschicht, ergibt sich $\theta_{CO} = 0,5$ und $\theta_H = 1$, so daß jeweils 2 Wasserstoffatome an ein CO-Molekül gekoppelt sind, die dann als H_2 desorbieren.

Über die Art des formal als H_2CO zu bezeichnenden Komplexes lassen sich über die Photoelektronenspektren nur indirekte Aussagen machen. So ist, da die Struktur des CO gegenüber der reinen Adsorptionsphase nicht verschoben ist - beide Peaks in den UPS-Spektren bleiben konstant -, ein Komplex der Form



auszuschließen, der z.B. von Vannice (Lit. 104) zur Erklärung der Methanbildungskinetik an Trägerkatalysatoren von Übergangsmetallen der VIII. Gruppe herangezogen wird. Hierbei wäre ein UPS-Spektrum zu erwarten, das Ähnlichkeiten mit dem des freien Methanalmoleküls aufwiese (Lit. 105).

Das gemessene Photoelektronenspektrum zeigt eindeutig ein Überwiegen der CO-Metallbindung, so daß eher ein Komplex der Gestalt



anzunehmen ist, dessen Form aber aufgrund der begrenzten Information spekulativ ist.

Es bietet sich ein Vergleich mit den Desorptionsspektren bei Adsorption von Formaldehyd an, die an Pd-Drähten gemessen wurden (Lit. 106). Hier zeigt sich nur Desorption von CO und H_2 , deren Desorptionstemperaturen, soweit die Untersuchungen vergleichbar sind, mit den hier gefundenen Ergebnissen bei hoher CO-Belegung übereinstimmen, so daß sich ein weiteres Argument für den angenommenen Komplex ergibt.

Eine andere mögliche Erklärung für die Veränderung des Wasserstoffdesorptionsverhaltens, die darin besteht, daß durch CO-Koadsorption eine Verdrängung des adsorbierten Wasserstoffs in Plätze unterhalb der Oberfläche erfolgt und der für die Desorption geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Rückdiffusion an die Oberfläche ist, erscheint unwahrscheinlich wegen der engen Kopplung an die CO Desorption. Auch sollte die Desorption bei hoher Wasserstoffvorbelegung nullter Ordnung sein, d.h. die Temperatur des Desorptionsmaximums mit der Teilchenzahl verschoben werden.

Vergleicht man die Ergebnisse an Pd(111) mit den Untersuchungen an Ni(111) (Lit. 30), so zeigt sich für $\Theta_{CO} < 0,5$ teilweise Übereinstimmung. Auch auf Nickel führt die Wechselwirkung zwischen H und CO zu Veränderungen der LEED-Struktur. Während aber auf Pd(111) nur eine ungeordnete Adsorptionsschicht entsteht, bildet sich auf Ni eine Koadsorptionsstruktur aus, was offenbar mit dem unterschiedlichen Verhalten schon bei reiner Wasserstoffadsorption zu tun hat. Die Desorptionsspektren sind qualitativ gleich und zeigen ähnliche Tendenzen in Abhängigkeit vom CO-Bedeckungsgrad. Der wesentlichste Unterschied aber besteht darin, daß der Zustand mit hoher Adsorptionsenergie auf Ni nicht gebildet wird. Dagegen wurde er bei Koadsorption von H₂ und CO auf Pt(111) (Lit. 102b) gefunden und es zeigten sich deutliche Übereinstimmungen mit den Desorptionsspektren nach Formaldehydadsorption.

4.8 Die Koadsorption von Sauerstoff und Wasserstoff

Die Koadsorption von Wasserstoff und Sauerstoff und die in Folge stattfindende Wasserreaktion wurde im Rahmen dieser Arbeit nur unter dem Aspekt untersucht, welche zusätzlichen Aussagen sich für das Adsorptionsverhalten des Sauerstoffs ergeben. Diese wurden bereits in Kap. 4.3 zitiert und sollen hier noch einmal ausführlicher beschrieben werden zusammen mit Folgerungen für die Wasserreaktion.

4.8.1 Untersuchungsergebnisse

Wurde bei einer Probentemperatur von 200 K nach einer Vorbelegung von 0,5 L H_2 ($\theta_H \approx 0,25$) Sauerstoff adsorbiert, zeigte sich auch bei einem stationären O_2 -Partialdruck von 10^{-7} Torr nur eine schwache (2×2)-Struktur mit diffusen Reflexen. Bei Präadsorption von etwa einer Monoschicht H_2 führte auch ein Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ Torr zu keiner Veränderung des (1×1)-LEED-Bildes. Erst nach Einstellen einer Kristalltemperatur von etwa 250 K bildete sich die scharfe (2×2)-Struktur des Sauerstoffs aus.

Bei Umkehrung der Adsorptionsreihenfolge ergab sich folgendes Bild:

Die Reflexe einer diffusen (2×2)-Struktur, die bei 200 K Probentemperatur durch Adsorption von 1 L O_2 erzeugt worden war, wurden bei Zugabe von Wasserstoff zunächst scharf. Bei Erhöhung der Wasserstoffbelegung zeigte sich eine Überlagerung von (2×2)- und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Reflexen und schließlich nur noch eine gut ausgebildete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, die sich auch bei stationärem H_2 -Druck nicht weiter veränderte, deren Reflexe aber mit der Zeit an Intensität verloren. Dies Verhalten ist völlig identisch mit dem bei Koadsorption von CO, wie es in Abschnitt 4.4 beschrieben ist, in dem auch die LEED-Bilder (Abb. 87a und b) gezeigt sind. Der gleiche Vorgang lief auch bei einer Sauerstoffvorbelegung von 10 L ($\theta_{Max} = 0,25$)

ab. Wurde der Wasserstoffpartialdruck reduziert, so entstand in Umkehrung des Prozesses wieder eine (2×2) -Struktur, wobei die Geschwindigkeit temperaturabhängig war und die Qualität des LEED-Bildes sich mit kleinerer Sauerstoffvorbelegung verschlechterte. Eine weitere Veränderung war nur durch erneute Wasserstoffzugabe zu erreichen.

Die Ausbildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur selbst war stark temperaturabhängig und gleichzeitig noch durch die Höhe des Wasserstoffpartialdruckes beeinflussbar. So trat bei 257 K und einem Wasserstoffdruck von 10^{-7} Torr keine Umstrukturierung der Adsorptionsschicht auf, sondern es war nur eine kontinuierliche Intensitätsabnahme der (2×2) -Reflexe mit der Zeit zu beobachten. Bei gleicher Temperatur, aber einem Wasserstoffpartialdruck von 10^{-6} Torr, zeigte sich nach kurzer Zeit nur noch die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, deren Reflexe ebenfalls schwächer wurden. In beiden Fällen behielten die Reflexe während der Intensitätsabnahme ihre Schärfe.-Dies konnte ausgenutzt werden, um bei verschiedenen Temperaturen, festem Wasserstoffdruck und identischer Vorbelegung mit O_2 die Zeit bis zum vollständigen Verschwinden der (2×2) -Reflexe zu messen, wobei das LEED-Bild der reinen Grundgitterreflexe mit einem Sauerstoffbedeckungsgrad ungefähr gleich Null identifiziert wurde. Trotz der Subjektivität der Feststellung "Verschwinden der Reflexe" waren die Zeitmessungen sehr gut reproduzierbar. Das Ergebnis ist in Abb. 133 dargestellt, wo $\ln t$ gegen $1/T$ aufgetragen wurde.

Bei thermischer Desorption eines Zwischenzustandes - (2×2) - und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -LEED-Bild - war als Reaktionsprodukt nur Wasser nachweisbar. Hierbei ergab sich ein Maximum bei 260 K, wenn die Ausgangstemperatur der Probe 200 K betrug. Auch war nach Koadsorption von Wasserstoff und Sauerstoff stets Desorption von Wasser nachweisbar,

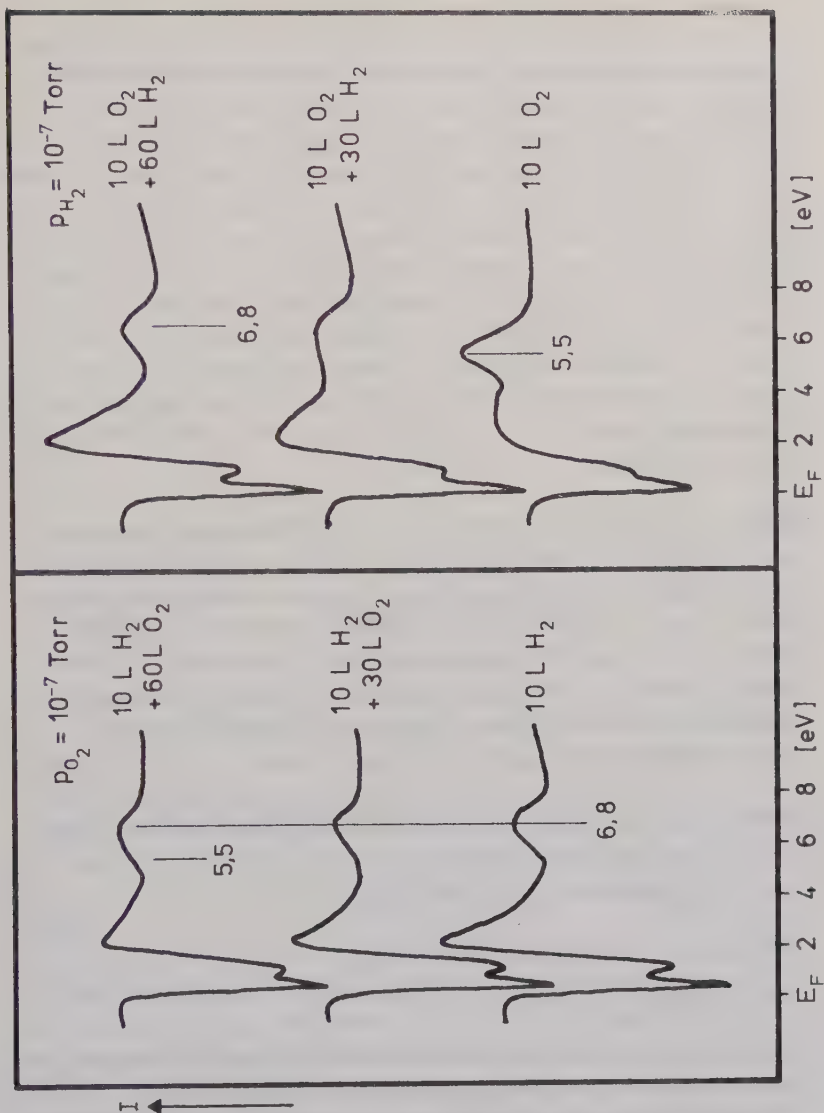
unabhängig von der sichtbaren LEED-Struktur.

Die Photoelektronenspektren, die bei den Koadsorptionsuntersuchungen aufgenommen wurden, sind in Abb. 131 dargestellt, jeweils die Differenzspektren zur reinen Oberfläche. Man sieht aus den Intensitätsveränderungen der für die einzelnen Spezies charakteristischen Strukturen ($O_{ad} \hat{=} 5,5$ eV, $H_{ad} \hat{=} 6,8$ eV), daß adsorbierender Wasserstoff chemisorbierten Sauerstoff weitgehend zu verdrängen vermag. Bei umgekehrter Reihenfolge ergibt sich nur ein breiter Peak, der als Überlagerung von H_{ad} und O_{ad} interpretiert werden kann. Bei der Reaktion gebildete H_2O -Moleküle liegen also nicht adsorbiert vor, sondern desorbieren unmittelbar.

4.8.2 Diskussion

Die Veränderungen der LEED-Strukturen lassen sich nur durch die Annahme einer lokalen Bedeckungsgraderhöhung des Sauerstoffs, die durch Koadsorption von Wasserstoff induziert wird, erklären, womit gleichzeitig eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie für die Reaktion oder eine Erhöhung des Frequenzfaktors verbunden ist.

Ausgehend von einer voll ausgebildeten $O-(2 \times 2)$ -Struktur, die einem Bedeckungsgrad von 0,25 entspricht, erfolgt bei Wasserstoffadsorption eine Umordnung der Adsorptionsschicht, und es entsteht eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, d.h. es entstehen Sauerstoffinseln, deren Bedeckungsgrad 0,33 ist. Die hierbei freiwerdenden Adsorptionsplätze werden von Wasserstoffatomen eingenommen. Gleichzeitig läuft die H_2O -Reaktion ab, was zu einer Reduzierung des globalen Sauerstoffbedeckungsgrades führt. Es kann anhand der Ergebnisse keine Aussage über die totale Menge adsorbierter H-Atome gemacht werden, d.h. es ist nicht zu entscheiden, ob in den $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Elementarzellen zusätzlich Wasserstoffatome enthalten sind.



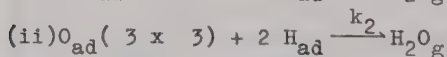
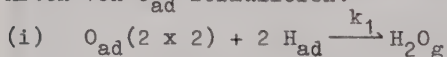
Photoelektronenspektren bei Koadsorption
von H_2 und O_2

Abb. 131

Wird die Adsorption weiteren Wasserstoffs durch Reduktion des H_2 -Partialdruckes fast völlig unterbunden, läuft die Reaktion weiter bis sich $\theta = 0,25$ als lokaler Sauerstoffbedeckungsgrad wieder eingestellt hat. Dann kommt bei Temperaturen unter 250 K die Reaktion zum Stillstand. Bei höheren Temperaturen geht sie weiter, bis ein Reaktionspartner nicht mehr in adsorbiertem Zustand vorliegt. Da sich hierbei auch eine vollständige $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R3O^0$ -Struktur wieder in eine (2×2) -Struktur umwandeln kann, ist auszuschließen, daß in jeder $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R3O^0$ -Elementarzelle der Sauerstoffschicht ein Wasserstoffatom enthalten ist, da dies den globalen Sauerstoffbedeckungsgrad um mehr als die Hälfte reduzieren würde, d.h. $\theta_O < 0,12$, also eine kaum erkennbare (2×2) -Struktur.

Es ist daher wahrscheinlich, daß die Koadsorptionsschicht aus einzelnen in sich homogenen Inseln beider Spezies besteht, wobei die Teilchendichte in den Wasserstoffdomänen die Dichte in den Sauerstoffdomänen beeinflußt. Hierfür spricht auch das Schärferwerden der (2×2) -Struktur bei nicht maximal vorbelegter Probe. Die Umstrukturierung der Sauerstoffdomänen hat eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge.

Formal läßt sich also die Reaktion für zwei verschiedene Arten von O_{ad} formulieren:



wobei gilt: $k_1 < k_2$.

Für die Wasserreaktion müssen beide Partner in adsorbiertem Zustand vorliegen, d.h. es handelt sich um einen Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus, da nur hierbei die Umordnungsvorgänge zu verstehen sind.

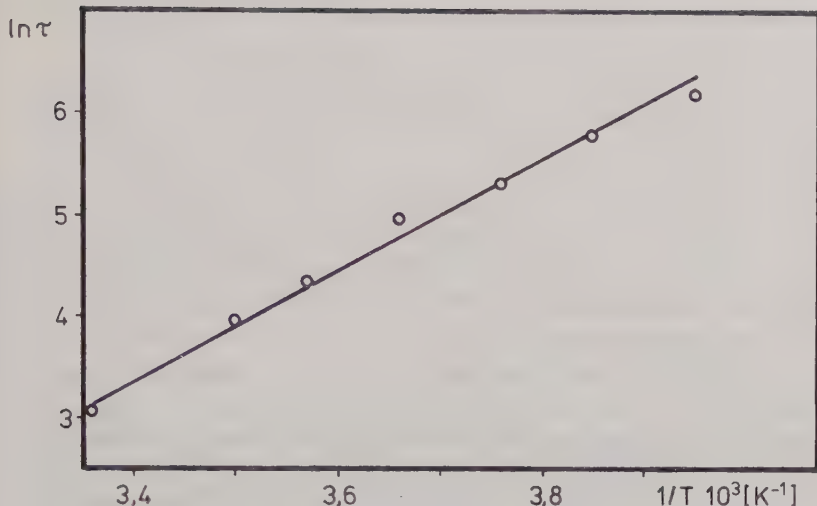


Abb. 133

Arrhenius - Auftragung

Die Spezies $\theta_{ad}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ kann bei den in diesem Zusammenhang verwendeten Expositionen nicht durch Sauerstoffadsorption aus der Gasphase erzeugt werden, da θ_{Max} für eine reine Sauerstoffbelegung 0,25 beträgt (siehe Kap. 4.3). Dies macht verständlich, daß zwar adsorbierter Sauerstoff von Wasserstoff "verdrängt" werden kann, die Umkehrung aber nicht möglich ist, wie die Photoelektronenspektren zeigen.

Mit den oben beschriebenen Messungen wurde versucht, die Aktivierungsenergie der Reaktion (i) zu bestimmen. Dies ist bei der verwendeten Methode mit einer recht plausiblen Annahme für den Reaktionsmechanismus möglich. Es wird vorausgesetzt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von θ_H ist und höchstens der Zahl der auftreffenden

Wasserstoffmoleküle proportional, die bei konstantem Druck ebenfalls konstant ist. Es gelte also:

$$-\frac{d\theta_0}{dt} = a \cdot k_1 \cdot f(\theta_0)$$

$$-\frac{d\theta_0}{f(\theta_0)} = a \cdot k_1 \cdot dt$$

$$F(\theta_0) = a \cdot k_1 \cdot t + c$$

$$\theta_0 = F^{-1}(a \cdot k_1 \cdot t + c)$$

mit a, c : Konstanten

F : Stammfunktion von f

F^{-1} : Umkehrfunktion von F

Wird nun bei gleicher Vorbelegung bis zum gleichen Sauerstoffbedeckungsgrad die Zeit τ bestimmt, so folgt:

$$a \cdot k_1 \cdot \tau + c = a \cdot v \cdot \tau \cdot \exp(-E_a/RT) + c = \text{konst.}$$

und eine Darstellung $\ln \tau$ gegen $1/T$ sollte eine Gerade ergeben, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie der Reaktion berechnen läßt. Dies ist, wie in Abb. 133 zu sehen ist, recht gut der Fall und die Aktivierungsenergie hat den Wert: $E_a = 11 \text{ kcal/Mol.}$

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Wechselwirkung zweiatomiger Moleküle (CO, O₂, NO, H₂) mit einer Pd(111)-Oberfläche untersucht, wofür folgende Meßmethoden zur Verfügung standen:

- (i) Photoelektronen-Spektroskopie
- (ii) Beugung niederenergetischer Elektronen
- (iii) Auger-Elektronen-Spektroskopie
- (iv) Thermische Desorptionsspektroskopie

Ergänzend wurden mithilfe der Photoelektronen-Spektroskopie Messungen an Rh₆(CO)₁₆ durchgeführt.

CO adsorbiert an Pd(111) geordnet und zeigt bei $\theta = 0,33$ eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Bei Erhöhung des Bedeckungsgrades erfolgt eine kontinuierliche uniaxiale Kompression der Elementarzelle des Adsorbatgitters, die im LEED-Bild mit einer Verschiebung der Überstrukturreflexe verbunden ist. Bei $\theta = 0,5$ und $\theta = 0,6$ ergeben sich stabile LEED-Strukturen, die mit der Besetzung von ausgezeichneten Adsorptionsplätzen auf der (111)-Fläche (Brückenplätze) verknüpft werden können. Weitere Steigerung des Bedeckungsgrades hebt die Korrelation zur Unterlage weitgehend auf und führt zu einer Anordnung der CO-Moleküle in Form von hexagonalen Strukturen. Der bei 200 K erreichbare maximale Bedeckungsgrad war 0,66, was einer Dichte der CO-Moleküle von 10^{15} Moleküle/cm² entspricht. Die thermischen Desorptionsspektren erlauben eine Abschätzung der Adsorptionsenergie zu etwa 30 kcal/Mol und des Anfangshafteffizienten zu $s_0 \approx 1$. In den Photoelektronenspektren äußert sich adsorbiertes CO durch zwei Zusatzemissionen bei 7,9 und 10,7 eV unter der Fermienergie, die dem $(5\sigma + 1\pi)$ - und dem $4s$ -Orbital des freien CO-Moleküls zugeordnet werden können.

Ein Vergleich mit dem Photoelektronenspektrum des Rh₆(CO)₁₆

ergibt erstaunliche Übereinstimmung, die auf die Ähnlichkeit von Karbonyl- und Chemisorptionsbindung hinweist.

Die Chemisorption von Sauerstoff führt zu einer (2×2) - und einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur ($\theta = 0,25$ bzw. $\theta = 0,33$), von denen die letztere wahrscheinlich einer durch Koadsorption induzierten lokalen Bedeckungsgraderhöhung zuzuschreiben ist. Im Photoelektronenspektrum wird eine Zusatzstruktur bei 5,5 eV unter E_F deutlich, die den 2p-Elektronen des dissoziativ adsorbierten Sauerstoffs zugeordnet werden kann. Die Aktivierungsenergie und der Anfangshafteffizient lassen sich aus den thermischen Desorptionsspektren zu $E_a = 55$ kcal/Mol und $s_0 \approx 0,3$ bestimmen. Darüberhinaus kann festgestellt werden, daß sich Sauerstoff in Palladium löst und bei den Temperaturen, die für die Sauerstoffdesorption erforderlich sind, als Konkurrenzprozess zur Desorption der Übergang aus dem Adsorptions- in den Absorptionszustand erfolgt. Dieser Prozess kann aber durch weitere Temperatursteigerung rückgängig gemacht werden.

Durch thermische Dissoziation von NO ist der Aufbau einer Oxidphase möglich, die nicht epitaktisch aufwächst, aber im LEED-Bild Vorzugsrichtungen auf der Pd(111)-Unterlage erkennen läßt. Hiermit verbunden sind tiefgreifende Veränderungen der elektronischen Struktur der Oberfläche, die in den Photoelektronenspektren deutlich werden.

Bei Koadsorption von CO und O₂ läßt sich feststellen, daß präadsorbiertes CO die Adsorption von Sauerstoff inhibiert und nur bei kleiner CO-Belegung eine Koadsorption möglich ist, die bei etwa 420 K zu einer CO₂-Bildungsreaktion über den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus führt. Bei Umkehrung der Adsorptionsreihenfolge treten in Abhängigkeit von der Kristalltemperatur und dem CO-Partialdruck

drei Zustände der Koadsorptionsschicht auf, die eine unterschiedliche Aktivierungsenergie für die CO_2 -Bildungsreaktion aufweisen. In zwei von diesen Zuständen liegen auf der Oberfläche getrennte CO- und O-Domänen vor, sie unterscheiden sich aber im lokalen Bedeckungsgrad innerhalb der Sauerstoffinseln, der $0,25 - (2 \times 2)$ -Struktur - und $0,33 - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Struktur - beträgt. Die Aktivierungsenergie der CO_2 -Bildungsreaktion kann für $\theta_0 = 0,25$ zu 16 kcal/Mol abgeschätzt werden. Für $\theta_0 = 0,33$ ist sie deutlich niedriger und die maximale Reaktionsrate stellt sich bei 350 K ein.

Der dritte Zustand ist durch das Vorhandensein einer echten Koadsorptionsphase charakterisierbar, die mit einer (2×1) -LEED-Struktur und einer energetischen Verschiebung der UPS-Zusatzstrukturen des CO um 200 meV verbunden ist bei gleichzeitiger weiterer Erniedrigung der Reaktionsaktivierungsenergie. Die CO-Oxidation läßt sich in diesen Fällen ebenfalls nur durch einen Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus erklären.

NO zeigt auf Pd(111) drei Adsorptionszustände, die sich in den thermischen Desorptionsspektren nachweisen lassen und eine Aktivierungsenergie von 30,4 , 16,9 und 15,2 kcal/Mol besitzen. Der höherenergetische Zustand weist ungeordnete Adsorption auf, während die beiden anderen durch $c(4 \times 2)$ - bzw. (2×2) -LEED-Strukturen gekennzeichnet sind, die einem Bedeckungsgrad von 0,5 bzw. 0,75 entsprechen. Die Zusatzstrukturen der Photoelektronenspektren bei 9,2 und 14,6 eV lassen sich mit den $(5\sigma + 1\pi)$ - und 4σ -Orbitalen des freien NO-Moleküls korrelieren. Die teilweise Dissoziation des NO bei höheren Temperaturen ist durch Desorption von N_2 und N_2O nachweisbar.

Adsorbiertes Wasserstoff verursacht in den Photoelektronen-

spektren zwei Zusatzemissionen bei 6,8 und 2,1 eV, von denen die bei 6,8 eV mit einem aus dem H-1s-Orbital abgeleiteten Chemisorptionsniveau identifiziert werden kann. Im LEED-Bild läßt sich keine Überstruktur feststellen. Aus den thermischen Desorptionsspektren kann die Aktivierungsenergie für die Desorption zu $E_a = 21,4$ kcal/Mol bestimmt werden. Ebenso zu zeigen ist, daß die Adsorptionskinetik der Elovich-Gleichung folgt.

Durch Koadsorption von H_2 und CO wird bei der Adsorptionsreihenfolge H_2 - CO ein neuer Wasserstoffchemisorptionszustand induziert, der sich in den thermischen Desorptionsspektren nachweisen läßt und um etwa 6 kcal/Mol fester gebunden ist als bei reiner H_2 -Adsorption. Eine Verschiebung der für beide Spezies charakteristischen Strukturen im Photoelektronenspektrum wurde hierbei nicht beobachtet. Bei Umkehrung der Adsorptionsreihenfolge wird die inhibierende Wirkung von CO auf die Wasserstoffchemisorption deutlich, die bei $\theta_{CO} = 0,5$ vollständig ist. Ein linearer Zusammenhang zwischen θ_{CO} und möglicher Wasserstoffbedeckung weist darauf hin, daß es sich um ein "Blockieren" der Wasserstoffadsorptionsplätze durch die chemisorbierten CO-Moleküle handelt.

Das System H_2/O_2 macht wieder den Einfluß der Adsorptionsreihenfolge auf den Zustand der Koadsorptionsschicht und damit auf die Aktivierungsenergie für die Reaktion (in diesem Fall H_2O -Bildung) deutlich. Während diese bei der Folge H_2 - O_2 erst bei 250 K einsetzt, läßt sich bei Umkehrung bereits bei tieferen Temperaturen Wasserbildung nachweisen. Der Unterschied macht sich in den LEED-Strukturen der Koadsorptionsschicht bemerkbar, die bei der Adsorption von H_2 auf die mit Sauerstoff belegte Oberfläche, wie im Fall O/CO , die Umwandlung der (2×2) -O- in die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -O-Struktur zeigen. Damit ergibt sich die analoge Interpretation. Die Aktivierungsenergie für die H_2O -Reaktion wurde mithilfe der LEED-Strukturen für $O(2 \times 2)$ zu 11 kcal/Mol bestimmt.

6. Literaturverzeichnis

- 1) G. Ertl, J. Küppers
Low Energy Electrons and Surface Chemistry
Verlag Chemie, (1973)
- 2) K. Siegbahn et al.
ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure
studied by Means of Electron Spectroscopy
Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser.VI, Vol. 20
North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1967)
- 3) J. Freeouf, M. Erbudak, D.E. Eastman
Sol. State Comm. 13 (1973), 771
- 4) C.N. Berglund, W.E. Spicer
Phys. Rev. 136 (1964), 1030
- 5) a) D.E. Eastman
in: Electron Spectroscopy (Ed. D.A. Shirley)
North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1972), 487
b) B. Feuerbacher, B. Fitton
Phys. Rev. Lett. 30 (1973), 923
c) N.V. Smith, G.K. Wertheim, S. Hüfner, M.M. Traum
Phys. Rev. B 10 (1974), 3197
- 6) a) G.D. Mahan
Phys. Rev. B 2 (1970), 4334
b) W.L. Schaich, N.W. Ashcroft
Phys. Rev. B 3 (1971), 2452
- 7) D.E. Eastman, J.K. Cashion
Phys. Rev. Lett. 27 (1971), 1520
- 8) C. Kittel
Einführung in die Festkörperphysik
R. Oldenbourg Verlag, München (1973)
- 9) E. Wood
J. Appl. Phys. 35 (1964), 1306
- 10) P.J. Estrup, E.G. McRae
Surf. Sci. 25 (1971), 1

- 11) C.B. Duke
Electron Scattering by Solids
in: Electron Emission Spectroscopy
D. Reidel Publ. Co., Dordrecht-Holland (1973)
- 12) a) F. Forstmann
Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2 Pt. 2 (1974), 657
b) M.A. van Hove, S.Y. Tong
Phys. Rev. Lett. 35 (1975), 1092
c) P.M. Marcus, J.E. Demuth, D.W. Jepsen
Surf. Sci. 53 (1975), 501
- 13) C.C. Chang
Surf. Sci. 25 (1971), 53
- 14) P.A. Readhead
Trans. Farad. Soc. 57 (1961), 641
- 15) D.O. Hayward, B.M.W. Trapnell
Chemisorption
Butterworths, London (1964), 141ff
- 16) D. Küppers, H. Herz, G. Ertl
Meßtechnik 78 (1970), 120
- 17) F.M. Mueller, A.J. Freeman, J.O. Dimmock, A.M. Furdyna
Phys. Rev. B 1 (1970), 4617
- 18) J.F. Janak, D.E. Eastman, A.R. Williams
Sol. State Comm. 8 (1970), 271
- 19) S. Hüfner, G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan
Chem. Phys. Lett. 24 (1974), 527
- 20) G. Ertl, J. Koch
Z. Naturf. 25a (1970), 1906
- 21) G. Ertl, J. Koch
in: Adsorption-Desorption Phenomena (Ed. F. Ricca)
Academic Press (1972), 345
- 22) J. Koch
Dissertation, TU Hannover (1972)

- 23) P. Chini, S. Martinengo
Inorg. Chim. Acta 3 (1969), 315
- 24) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.-E. Latta
Sol. State Comm. 17 (1975), 613
- 25) J.E. Demuth, D.E. Eastman
Sol. State Comm. 18 (1976), 1497
- 26) G. Doyen
Dissertation, LMU München (1975)
- 27) T.A. Clarke, I.D. Gay, R. Mason
Surf. Sci. 50 (1975), 137
- 28) J.L. Falconer, R.J. Madix
J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975), 333
- 29) C.M. Comrie, W.H. Weinberg
J. Chem. Phys. 64 (1976), 250
- 30) E.-E. Latta
Dissertation, LMU München (1975)
- 31) G. Ertl, M. Neumann, K.M. Streit
In Vorbereitung
- 32) J. Küppers, A. Plagge
J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976), 259
- 33) B.R. Higginson, D.R. Lloyd, P. Burroughs, D.M. Gibson,
A.F. Orchard
J. C. S. Farad. Trans.II 69 (1973), 1659
- 34) A. Schweig, W. Thiel
J. Electr. Spectr. & Relat. Phen. 3 (1974), 27
- 35) a) G.E. Becker, H.D. Hagstrum
J. Vac. Sci. Technol. 10 (1973), 31
b) P.J. Page, D.L. Trimm, P.M. Williams
J. C. S. Farad. Trans.I 70 (1974), 1769
- 36) G. Brodén, T.N. Rhodin
Sol. State Comm. 18 (1976), 105

- 37) S.J. Atkinson, C.R. Brundle, M.W. Roberts
Farad. Disc. 58 (1974)
- 38) a) J.C. Fuggle, T.E. Madey, M. Steinkilberg, D. Menzel
Phys. Lett. 51A (1975), 163
b) H.P. Bonzel, T.E. Fischer
Surf. Sci. 51 (1975), 213
- 39) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.-E. Latta
Farad. Disc. 58 (1974), 116
- 40) P.J. Page, P.M. Williams
Farad. Disc. 58 (1974)
- 41) G. Blyholder
J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974), 865
- 42) a) I.H. Hillier, V.R. Saunderson
Molec. Phys. 22 (1971), 1025
b) I.H. Hillier, M.F. Guest, B.R. Higginson, D.R. Lloyd
Molec. Phys. 27 (1974), 215
- 43) L.S. Cederbaum, W. Domcke, W. von Niessen, W. Brenig
In Vorbereitung
- 44) E.J. Baerends, P. Ros
Molec. Phys. 30 (1975), 1735
- 45) P.M. Williams, P. Butcher, J. Wood, K. Jacobi
In Vorbereitung
- 46) T.B. Grimley
in: Molecular Processes on Solid Surfaces
(Eds: E. Drauglis, R.D. Gretz, R.I. Jaffee)
McGraw-Hill, New York (1969), 299
- 47) E.R. Corey, L.F. Dahl, W. Beck
J. Amer. Soc. 85 (1963), 1202
- 48) R.P. Messmer, S.K. Knudson, K.H. Johnson, J.B. Diamond
C.Y. Yang
Phys. Rev. B 13 (1976), 1396
- 49) D. Lalage, S. Brown, J.A. Connor, H.A. Skinner
J. C. S. Farad. Trans. I 71 (1975), 699

- 50) R.P. Eischens, S.A. Francis, W.A. Pliskin
J. Phys. Chem. 60 (1956), 194
- 51) G.C. Smith, T.P. Chojnacki, S.R. Dasgupta
Inorg. Chem. 14 (1975), 1419
- 52) G. Blyholder
J. Phys. Chem. 68 (1964), 2772
- 53) A.M. Bradshaw, F. Hoffmann
Surf. Sci. 52 (1975), 449
- 54) H.D. Hagstrum
Surf. Sci. 54 (1976), 197
- 55) W. Eichenauer, G. Müller
Z. Metallkde. 53 (1962), 321
- 56) a) C.W. Tucker
J. Appl. Phys. 35 (1964), 1897
b) H.P. Bonzel, R. Ku
Surf. Sci. 40 (1973), 85
c) J.A. Joebstl
J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975), 347
- 57) P.M. Marcus, J.E. Demuth, D.W. Jepsen
Surf. Sci. 53 (1975), 501
- 58) D.O. Hayward, B.M.W. Trapnell
Chemisorption
Butterworths, London (1964), 133
- 59) I.P. Batra, O. Robaux
Surf. Sci. 49 (1975), 653
- 60) R.H. Paulson, T.N. Rhodin
Surf. Sci. 55 (1976), 61
- 61) a) Y.L. Sandler, D.D. Durigo
J. Phys. Chem. 73 (1969), 2392
b) J.S. Close, J.M. White
J. Catal. 36 (1975), 185
- 62) J. Crank
The Mathematics of Diffusion
Clarendon Press, Oxford (1957), 12ff

- 63) J. Waser, H.A. Levy, S.W. Peterson
Acta Crystallogr. 6 (1953), 661
- 64) J.D. Fast
Interaction of Metals and Gases I
Philips Technical Library (1965)
- 65) Landolt-Börnstein II/4
Springer-Verlag (1961)
- 66) G. Bayer, H.G. Wiedemann
Thermochim. Acta 11 (1975), 79
- 67) R. Ducros, R.P. Merrill
Surf. Sci. 55 (1976), 227
- 68) H. Okamoto, T. Aso
Jap. J. Appl. Phys. 6 (1967), 779
- 69) a) G. Ertl, P. Rau
Surf. Sci. 15 (1969), 443
b) G. Ertl, M. Neumann
Z. Phys. Chem. NF 90 (1974), 127
- 70) a) T. Matsushima, J.M. White
J. Catal. 39 (1975), 265
b) T. Matsushima, D.B. Almy, D.C. Foyt, J.S. Close,
J.M. White
J. Catal. 39 (1975), 277
- 71) T. Matsushima, J.M. White
J. Catal. 40 (1975), 334
- 72) N. Pacia, A. Cassuto, A. Pentenero, B. Weber
J. Catal. 41 (1976), 455
- 73) W.L. Winterbottom
Surf. Sci. 36 (1973), 205
- 74) H.P. Bonzel, R. Ku
Surf. Sci. 33 (1972), 91
- 75) J.W. May
Proc. Roy. Soc. A 331 (1973), 185

- 76) K. Kishi, S. Ikeda
Bull. Chem. Soc. Japan 47 (1974), 2532
- 77) H.P. Bonzel, T.E. Fischer
Surf. Sci. 51 (1975), 213
- 78) D.E. Eastman, J.E. Demuth
Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2 Pt.2 (1974), 827
- 79) J.E. Collin, P. Natalis
Chem. Phys. Lett. 2 (1968), 194
- 80) I.P. Batra
in Vorbereitung
- 81) D.L. Adams
Surf. Sci. 42 (1974), 12
- 82) T.L. Einstein, J.R. Schrieffer
Phys. Rev. B 7 (1973), 3629
- 83) L.R. Clavenna, L.D. Schmidt
Surf. Sci. 22 (1970), 365
- 84) a) F.A. Lewis
The Palladium/Hydrogen System
Academic Press (1967)
b) Bericht über die internationale Tagung der
Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie
und des Instituts für Festkörperforschung der KFA Jülich
Ber. Bunsenges. 76 (1972), 705-868
- 85) O. Beeck
Disc. Farad. Soc. 8 (1950), 118
- 86) A.W. Aldag, L.D. Schmidt
J. Catal. 22 (1971), 260
- 87) H. Conrad, G. Ertl, E.-E. Latta
Surf. Sci. 41 (1974), 435
- 88) K. Christmann, G. Ertl, T. Pignet
Surf. Sci. 54 (1976), 365
- 89) K. Christmann, G. Ertl, O. Schober
Surf. Sci. 40 (1973), 61

- 90) J.W. Simson, T.B. Flannagan
J. Phys. Chem. 62 (1965), 3773
- 91) H.K. Birnbaum, C.A. Wert
Ber. Bunsenges. 76 (1972), 806
- 92) K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, M. Neumann
J. Chem. Phys. 60 (1974), 4528
- 93) A. Clark
The Theory of Adsorption and Catalysis
Academic Press, New York and London (1970), 225ff
- 94) G. Nelín
Phys. Stat. Sol. (b) 45 (1971), 527
- 95) D.J.M. Fassaert, A. v.d.Avoird
Surf. Sci. 55 (1976), 291
- 96) A.C. Switendick
Ber. Bunsenges. 76 (1972), 535
- 97) N.D. Lang, A.R. Williams
Phys. Rev. Lett. 34 (1975), 531
- 98) D.E. Eastman, J.K. Cashion, A.C. Switendick
Phys. Rev. Lett. 27 (1971), 35
- 99) D.M. News
Phys. Rev. 178 (1969), 1123
- 100) H. Conrad, G. Ertl, E.-E. Latta
J. Catal. 35 (1974), 363
- 101) J.T. Yates, T.E. Madey
J. Chem. Phys. 54 (1971), 4969
- 102) a) G. Wedler, H. Papp, G. Schroll
J. Catal. 38 (1975), 153
(mit weiteren Literaturangaben)
b) V.H. Baldwin, J.B. Hudson
J. Vac. Sci. Technol. 8 (1971), 49
- 103) H. Kölbel, K.D. Tillmetz
J. Catal. 34 (1974), 307

- 104) M.A. Vannice
J. Catal. 37 (1975), 449
- 105) K. Siegbahn et al.
ESCA applied to free molecules
North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1971), 98
- 106) J. Thornau
Dissertation, TU Hannover (1973)

Lebenslauf

21. Juli 1947	in Stuttgart geboren Mutter: Emilie Conrad, Verwaltungsangestellte
1953 - 1957	Grundschule in Hannover
1957 - 1966	Besuch der Schillerschule in Hannover Abschluß: Abitur
1966 - 1968	Ableistung des Wehrdienstes bei der Luftwaffe
April 1968	Immatrikulation an der Technischen Universität Hannover, Fachrichtung Physik
März 1970	Diplomvorprüfung an der TU-Hannover
März 1973	Diplomhauptprüfung an der TU-Hannover
April 1973	Beginn der Arbeit zu einer Dissertation am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der TU-Hannover
Oktober 1973	Fortsetzung der Arbeit am Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München

Dissertationsdruck
GmbH & Co. KG.

Schadel & Wehle

8 München 40 Amalienstr. 81 Telefon 089/288 784/2. Etage